



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL  
CAMPUS CERRO LARGO  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

**LETICIA BIANCA KUPSKI**

**ANÁLISE DA APLICABILIDADE DAS REAÇÕES DE FENTON NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA COSMÉTICA POR MEIO  
DE DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL**

**CERRO LARGO**

**2018**

**LETICIA BIANCA KUPSKI**

**ANÁLISE DA APLICABILIDADE DAS REAÇÕES DE FENTON NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA COSMÉTICA POR MEIO  
DE DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL**

Trabalho de Conclusão de curso de graduação  
apresentado como requisito para obtenção de grau de  
Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da  
Universidade Federal da Fronteira.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Alcione Aparecida de Almeida Alves

**CERRO LARGO**

**2018**

Kupski, Leticia Bianca

Análise da aplicabilidade das reações de Fenton no tratamento de efluentes de uma indústria cosmética por meio de Delineamento Composto Central Rotacional/ Leticia Bianca Kupski. -- 2018.

68 f.:il.

Orientador: Alcione Aparecida de Almeida Alves.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de engenharia ambiental e sanitária , Cerro Largo, RS, 2018.

1. Processos Oxidativos Avançados. 2. Efluente Cosmético. 3. reação Fenton. 4. DCCR. 5. Tratamento terciário . I. Alves, Alcione Aparecida de Almeida, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL  
CAMPUS CERRO LARGO  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA – BACHARELADO

Acadêmica: Leticia Bianca Kupski

Título do Trabalho: Análise da aplicabilidade das reações de Fenton no tratamento de efluentes de uma indústria cosmética por meio de delineamento composto central rotacional.

Banca Examinadora:

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Alcione Aparecida de Almeida Alves  
(Orientadora)

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Juliana Marques Schöntag  
(Banca Examinadora)

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Manuela Gomes Cardoso  
(Banca Examinadora)

Cerro Largo, 12 de Julho 2018.

*Dedico a minha mãe Elisabete Simon, pelo  
apoio incondicional em todos os momentos.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela força, saúde e coragem, estando presente em todos os momentos desta caminhada.

A minha mãe Elisabete Simon por todo o amor, amizade, compreensão, incentivo e esforços, que foram fundamentais para a conclusão de mais uma etapa da vida.

A minha irmã Milena Lais Kupsi pelo amor, carinho e apoio em todos os momentos.

Ao meu pai Vanderlei Kupsi pelo apoio.

Ao meu namorado Ricardo Patrik Manfro pela amizade, amor, carinho, compreensão, incentivo e paciência.

A professora Alcione Aparecida de Almeida Alves pela orientação, confiança, apoio, paciência, dedicação e principalmente pela compreensão e amizade apresentada.

A equipe técnica do laboratório da UFFS pelo auxílio prestado.

Aos professores do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária por todos os ensinamentos e contribuições para a minha formação profissional e pessoal.

A Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), pela sua direção e administração, e pela oportunidade de realização do estudo e formação superior.

A todos os que de alguma forma contribuíram para este trabalho, meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

As indústrias do setor cosmético se destacam entre os empreendimentos industriais devido à geração de efluentes líquidos de difícil degradação, oriundos do processo de fabricação dos produtos, e limpeza dos reatores de manipulação diária das fábricas. Desse modo, este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência das reações de Fenton (RF) em reator batelada na degradação de efluente proveniente de uma indústria do setor cosmético do estado do Rio Grande do Sul. Para tanto, foram realizados experimentos variando as concentrações de oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e catalizador ( $\text{Fe}^{2+}$ ), sendo as variáveis respostas de otimização do tratamento: a redução das concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), cor aparente, turbidez e absorvância no comprimento de onda de máxima absorção do efluente ( $\lambda - 350 \text{ nm}$ ). O  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram otimizados segundo um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), o qual totalizou 12 ensaios. Os resultados obtidos no DCCR foram submetidos a análise estatística, que confirmou através do coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) obtido para a DQO ( $R^2 = 0,814$ ), turbidez ( $R^2 = 0,825$ ), cor aparente ( $R^2 = 0,944$ ) e absorvância ( $\lambda - 350 \text{ nm}$ ) ( $R^2 = 0,7683$ ), que o modelo foi validado no intervalo de confiança de 95 % ( $p < 0,05$ ). Portanto, os valores otimizados foram:  $115,0 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$  e  $2.045,0 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ . Por meio do monitoramento da degradação do efluente em função do tempo e considerando os parâmetros físico-químicos: temperatura, DQO, condutividade, cor aparente, turbidez, pH, sólidos sedimentáveis, teor de óleos e graxas, sólidos suspensos totais, fixos e voláteis, verificou-se que a maior eficiência da RF foi alcançada após 8 h de tratamento. Nestas condições ocorreu a remoção de 72,75 % de turbidez, 77,14 % de DQO e 70,04 % da cor aparente, sendo que os demais parâmetros não apresentaram remoção. Não obstante, somente os parâmetros temperatura e DQO atenderam aos padrões de emissão em corpo hídrico determinados pelas Resoluções N° 375/2005 e N°430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a Resolução N° 128/2006 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA). Por fim, sugere-se o estudo da aplicação de um tratamento prévio às RF, a fim de verificar a possibilidade de melhores resultados em relação à degradação do efluente cosmético.

Palavras chave: Efluente cosmético; Processos Oxidativos Avançados (POA); oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), catalizador ( $\text{Fe}^{2+}$ ), software Statística®; reação Fenton.

## ABSTRACT

The industries of the cosmetic sector stand out among the industrial enterprises due to the generation of liquid effluents of difficult degradation, originating from the process of manufacture of the products, and cleaning of the reactors of daily manipulation of the factories. Thus, the objective of this work was to evaluate the efficiency of Fenton reactions (RF) in batch reactor in effluent degradation from a cosmetic industry in the state of Rio Grande do Sul. For this, experiments were performed varying the concentrations of oxidant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and catalyst ( $\text{Fe}^{2+}$ ). The variables treatment optimization responses are the reduction of chemical oxygen demand (COD), apparent color, turbidity and absorbance ( $\lambda$  - 350 nm).  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  were optimized according to a Rotational Compound Central Design (RCCD), which totaled 12 assays. The results obtained in the DCCR were submitted to statistical analysis, confirming the coefficient correlation linear ( $R^2$ ) obtained for COD ( $R^2 = 0,814$ ), turbidity ( $R^2 = 0,825$ ), apparent color ( $R^2 = 0,944$ ) and absorbance at the wavelength of maximum absorption of the effluent ( $\lambda$  - 350 nm) ( $R^2 = 0,7683$ ), that the model was valid in the 95 % confidence interval ( $p < 0,05$ ). Therefore, the optimized values were: 115,0 mg  $\text{Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$  and 2.045,0 mg  $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ . Through monitoring the effluent degradation as a function of time and considering the physicochemical parameters: temperature, COD, conductivity, apparent color, turbidity, pH, sedimentable solids, oil and grease content, total suspended solids, fixed and volatile, it was found that the highest RF efficiency was achieved after 8 h of treatment. Under these conditions, 72,75 % of turbidity, 77,14 % of COD and 70,04 % of apparent color were removed, and the other parameters did not show removal. However, only the temperature and COD parameters met the emission standards in the water body determined by Resolutions N° 375/2005 and N° 430/2011 of the National Environmental Council (CONAMA) and Resolution N° 128/2006 of the Council State of the Environment (CONSEMA). Finally, it is suggested the study of the application of a previous treatment to the RF, in order to verify the possibility of better results in relation to the degradation of the cosmetic effluent.

**Keywords:** Cosmetic effluent; Advanced Oxidative Processes (AOP); oxidant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); catalyst ( $\text{Fe}^{2+}$ ); Statística® software; Fenton reaction.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Módulo experimental. ....	34
Figura 2 - Correlação entre os valores observados na redução de DQO e os valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para a reação Fenton.....	46
Figura 3 - Superfície de resposta e perfil de contorno em relação à redução da variável DQO após o tratamento pela RF. ....	51
Figura 4 - Redução da cor aparente, turbidez e DQO em função do tempo de tratamento do efluente pela reação Fenton, com a inserção de 115,0 mg Fe <sup>2+</sup> L <sup>-1</sup> e 2.045,0 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ...	53

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Descrição das atividades comuns aos processos produtivos no setor cosmético.	17
Quadro 2 - Resultado dos testes preliminares para a reação Fenton. ....	44
Quadro 3 - Resultados da remoção média (%) dos parâmetros analisados após a submissão do efluente de indústria cosmética à reação Fenton. ....	45
Quadro 4 - Resultados referentes as condições ótimas verificadas. ....	49
Quadro 5- Resultados observados para o reator operando nas condições ótimas (115,0 mg Fe <sup>2+</sup> L <sup>-1</sup> e 2.045,0 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ). ....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos POA convencionais. ....	23
Tabela 2 - Padrões de Lançamento de Efluentes com base nas Resoluções CONAMA 357/2005, CONAMA 430/2011 e CONSEMA 128/2006.....	31
Tabela 3 - Padrões de emissão para lançamento de efluentes líquidos industriais em águas superficiais de acordo com a faixa de vazão. ....	32
Tabela 4 - Planejamento DCCR 2 <sup>2</sup> , com 4 axiais e quadruplicata no ponto central para a reação Fenton.....	36
Tabela 5 - Valores aplicados as variáveis independentes no planejamento DCCR. ....	36
Tabela 6 - Parâmetros físico-químico analisados. ....	37
Tabela 7 - Caracterização do efluente bruto de indústria cosmética. ....	40
Tabela 8 - Efeito das interações entre as variáveis do processo para a eficiência da RF na redução da DQO, com nível de significância de 95% ( $p < 0,05$ ). ....	47
Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) do modelo previsto para a redução de DQO, turbidez, cor aparente e absorvância (350 nm) pela RF ao nível de significância de 95 % ( $p < 0,05$ ). ....	47
Tabela 10 - Valores de máxima eficiência dos POR da reação Fenton, segundo o software Statística®. ....	48
Tabela 11- Resultados obtidos na validação do modelo proposto.....	54
Tabela 12 - Caracterização do efluente cosmético após o tratamento por RF. ....	55

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIHPEC -	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmética.
ABNT -	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
Abs. -	Absorvância
ANVISA -	Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
APHA -	American Public Health Association.
Art.	Artigo
CONAMA -	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
CONSEMA -	Conselho Estadual de Meio Ambiente.
COT -	Carbono Orgânico Total.
CRF-PR -	Conselho Regional de Farmácia do Paraná.
DBO -	Demanda Bioquímica de Oxigênio.
DCCR -	Delineamento Composto Central Rotacional.
DQO -	Demanda Química de Oxigênio.
EC	Efluente Cosmético.
$\text{Fe}^{2+}$ e $\text{Fe}^{3+}$ -	Sais de Ferro.
GTA -	Guia Técnico Ambiental.
HPPC -	Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmética.
$\text{H}_2\text{O}_2$ -	Peróxido de Hidrogênio
$\text{H}_2\text{SO}_4$ -	Ácido Sulfúrico
L -	Litro
mL -	Mililitro
Nº -	Número
NaOH -	Hidróxido de Sódio
NBR -	Norma Brasileira.
$\text{O}_3$ -	Ozônio
OD -	Oxigênio Dissolvido
$\text{OH}^\circ$ -	Radical Hidroxila
pH -	Potencial Hidrogeniônico
POA -	Processos Oxidativos Avançados.
POR -	Parâmetros Operacionais do Reator.

RF -	Reação Fenton.
RPM -	Rotação Por Minuto.
SS -	Sólidos Suspensos.
SSed -	Sólidos Suspensos Sedimentáveis.
SSF -	Sólidos Suspensos Fixos.
SST -	Sólidos Suspensos Totais.
SSV -	Sólidos Suspensos Voláteis.
ST -	Sólidos Totais.
TOG -	Teor de Óleos e Graxas.
uC -	unidade de Cor
UFFS -	Universidade Federal da Fronteira Sul.
UNT -	Unidades Nefelométricas de Turbidez.
uA -	unidade de Absorvância
uT -	unidade de Turbidez
UV -	Ultravioleta.
Vis. -	Visível
$\lambda$ -	Comprimento de onda

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1	OBJETIVOS	15
1.1.1	Objetivo Geral	15
1.1.2	Objetivos Específicos	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>16</b>
2.1	INDÚSTRIA COSMÉTICA	16
2.1.1	Efluentes gerados pelas indústrias do setor cosmético	18
2.1.2	Tecnologias de tratamento de efluentes da indústria cosmética	20
2.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	22
2.2.1	Reação de Fenton	24
2.2.2	Variáveis que influenciam nas reações de Fenton	26
2.2.2.1	Oxidante	26
2.2.2.2	Catalizador	27
2.2.2.3	pH do efluente	28
2.3	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL APLICÁVEL	30
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>33</b>
3.1	EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS	33
3.2	MÓDULO EXPERIMENTAL	33
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.4	TESTES PRELIMINARES	35
3.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	35
3.6	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	37
3.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA	38
3.8	MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE POR REAÇÃO FENTON EM FUNÇÃO DO TEMPO	38
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>40</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE COSMÉTICO BRUTO	40
4.2	TRATAMENTO DO EFLUENTE POR MEIO DAS REAÇÕES DE FENTON	43
4.2.1	Resultados dos testes preliminares	43
4.2.2	Planejamento experimental e análise estatística dos dados obtidos	45

4.2.3	Monitoramento da degradação do efluente por reação Fenton em função do tempo.....	52
4.2.4	Validação do modelo proposto.....	54
5	CONCLUSÃO.....	58
5.1	SUGESTÕES.....	59
	REFERÊNCIAS.....	60

## 1 INTRODUÇÃO

Em decorrência do aumento das atividades industriais, bem como do crescimento populacional observado nas últimas décadas, percebe-se uma maior frequência e gravidade dos problemas ambientais, podendo ser observados a partir de alterações na qualidade do solo, água e ar, sendo a contaminação dos mananciais hídricos um dos principais problemas enfrentados pela sociedade moderna.

A fim de evitar danos a estes recursos, a Resolução N° 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que os empreendimentos geradores de efluentes sejam responsáveis pelo tratamento de suas águas residuárias, as quais devem atender a padrões de qualidade específicos de acordo com a classe do corpo d'água que irá recebê-los. Quando não tratados adequadamente, estes efluentes são responsáveis por alterações na qualidade dos corpos hídricos, e como consequência provocam danos diretos e indiretos em plantas, animais e seres humanos.

Dentre os empreendimentos industriais, as indústrias do setor cosmético se destacam pelo elevado consumo de água, sendo esta em termos de quantidade uma das principais matérias-primas para a fabricação de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, além de ser utilizada nos procedimentos de limpeza e sanitização de máquinas, equipamentos, tubulações de transferência, sistemas de resfriamento e geração de vapor (GTA, 2012).

Desta forma, o emprego de técnicas de tratamento eficazes, que se proponham a reduzir o impacto ambiental deste tipo de descarte ao meio ambiente e se adequar as legislações específicas, representa uma das maiores preocupações do setor, em função das características recalcitrantes do efluente. A elevada carga orgânica presente e a extensa variedade de matérias primas utilizadas para a fabricação dos produtos, tornam o efluente de difícil degradação e resistente às tecnologias convencionais de tratamento como, por exemplo, os sistemas biológicos.

Para estas situações, onde se verifica a necessidade do cumprimento de exigências técnicas e legais, entra em cena o chamado tratamento terciário de efluentes, que têm por finalidade promover a remoção suplementar de sólidos, nutrientes, organismos patogênicos, metais pesados, compostos não biodegradáveis e demais poluentes que não foram eliminados no tratamento secundário (NUNES, 2017).

A tecnologia de tratamento terciário escolhida pelos geradores de efluentes irá depender do tipo de poluição e do grau de depuração que se deseja obter. Neste contexto, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo amplamente estudados,

sobretudo devido à sua capacidade de degradar diversas espécies de compostos recalcitrantes. Estes processos se baseiam na geração *in situ* do radical hidroxila (OH), que se configura por ser altamente oxidante, além de possuir alto potencial padrão de redução, sendo capaz de oxidar uma diversidade de compostos orgânicos e íons inorgânicos (NOGUEIRA et al, 2007).

Dentre os POA destacam-se as chamadas reações Fenton, que se caracterizam pela geração de radicais hidroxila (OH) a partir da reação entre uma espécie metálica, denominada catalizador, da qual comumente aplica-se sais ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e um oxidante, com vasta aplicação do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), para a geração *in situ* do radical hidroxila (NOGUEIRA et al, 2007).

Assim sendo, este trabalho têm por objetivo avaliar a eficiência das reações Fenton na degradação de um efluente oriundo de uma indústria de fabricação de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, situada no Vale do Taquari, estado do Rio Grande do Sul.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência das reações Fenton na degradação de um efluente proveniente de uma indústria do setor cosmético do estado do Rio Grande do Sul.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização físico-química de um efluente oriundo da indústria cosmética, por meio da análise dos parâmetros: demanda química de oxigênio ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ), cor aparente (uC), temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), absorvância ( $\lambda$  - 254 nm) (uA), absorvância no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de máxima absorção do efluente (uA), turbidez (UNT), condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), oxigênio dissolvido ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ), pH, teor de óleos e graxas ( $\text{mg L}^{-1}$ ), sólidos sedimentáveis ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e Sólidos Suspensos Fixos, Totais e Voláteis ( $\text{mg L}^{-1}$ );

- Definir as condições ideais de tratamento do efluente cosmético para remoção da cor, turbidez, absorvância no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de máxima absorção, e DQO com base nos resultados do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR);

- Verificar se após o tratamento, o efluente atende aos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos definidos pelas Resoluções N° 357/2005 e 430/2011 do CONAMA, bem como a Resolução do CONSEMA N° 128/2006.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica serão discutidas questões relacionadas às características das indústrias do setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, bem como dos efluentes gerados e, as tecnologias de tratamento de efluentes aplicadas. Outro assunto abordado será a respeito dos Processos Oxidativos Avançados, com ênfase nas reações Fenton e parâmetros operacionais envolvidos. A legislação ambiental brasileira acerca das condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos também será discutida neste capítulo.

### 2.1 INDÚSTRIA COSMÉTICA

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) através da Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) N° 79/2010 conceitua os produtos de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC) como qualquer preparação constituída por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, lábios, unhas, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência, corrigir odores corporais, protegê-los e/ou mantê-los em bom estado.

Conforme a RDC N° 211/2005 da ANVISA, os produtos de HPPC são subdivididos em duas categorias, de acordo com o grau de risco sanitário que oferecem, são eles:

Grau 1: são aqueles produtos cujas propriedades básicas ou elementares não necessitam ser inicialmente comprovadas, além de não dependerem de informações detalhadas em relação ao seu modo de uso, ou restrições de uso, devido às propriedades intrínsecas ao produto, tais como sabonetes, xampus, cremes de beleza, loção de beleza, óleos, batons, produtos para maquiagem em geral (sem proteção solar) e perfumes, dentre outros.

Grau 2: são os produtos que possuem indicações específicas, cujas propriedades dependem que sua segurança e eficácia sejam provadas, bem como informações detalhadas acerca dos cuidados, modo e restrições de uso, tais como xampus anticaspa, cremes dentais anticáries e antiplacas, desodorantes antitranspirantes axilares, fotoprotetores, agentes bronzadores, tinturas capilares, branqueadores, clareadores, repelentes de insetos, todos os produtos infantis, dentre outros.

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC, 2018) no ano de 2017 o Brasil contava com 2.718 empresas do ramo regularizadas pela ANVISA, sendo 15 de grande porte e responsáveis por 75 % do

faturamento total do setor. Desse modo, existem mais de 2.700 empresas de pequena e média escala operando no país.

O segmento tem apresentado uma evolução significativa no país nos últimos 20 anos, passando de um faturamento de R\$ 4,9 bilhões no ano de 1996 para R\$ 47,5 bilhões em 2017, representando cerca de 10 % do mercado global e ocupando o posto de quarto maior mercado do mundo, estando atrás somente dos Estados Unidos, China e Japão, e a frente de países desenvolvidos e tradicionais do setor, como Reino Unido, Alemanha e França (ABIHPEC, 2018).

Este formidável crescimento está atrelado a uma série de fatores, tais como a crescente participação da mulher brasileira no mercado de trabalho, o aumento da renda per capita no país, especialmente das classes D e E, e consequentemente do poder de compra, e o prolongamento da expectativa de vida da população, trazendo consigo o interesse das pessoas em conservar uma impressão de juventude (BNDES, 2014).

Outros fatores associados ao contínuo crescimento deste setor são o aumento da produtividade em decorrência dos avanços da tecnologia, favorecendo os preços praticados pelo setor; lançamento incessante de produtos, voltados a atender às necessidades do mercado; e a incorporação do público masculino, cada vez mais preocupado aos cuidados com a saúde e bem-estar (ABIHPEC, 2018).

Apesar da diversidade, os produtos de HPPC são normalmente produzidos por processo em batelada, à vista da variedade de produtos fabricados em uma mesma indústria e das quantidades necessárias para suprir a demanda do mercado (GTA, 2012). As etapas e respectivas atividades consideradas comuns à maior parte dos processos produtivos envolvidos na fabricação de cosméticos, estão descritas no Quadro 1.

Quadro 1 - Descrição das atividades comuns aos processos produtivos no setor cosmético.

<b>Atividade</b>	<b>Descrição</b>
<b>Recebimento de matérias-primas</b>	Nesta etapa ocorre a verificação do material recebido, através de amostragem e análises, para identificar eventuais desconformidades.
<b>Armazenagem</b>	Compreende o estoque das matérias-primas, embalagens para os produtos acabados e demais insumos normalmente recebidos em recipientes retornáveis.
<b>Pesagem e separação de matérias-primas para produção do lote</b>	Para a fabricação de cada produto específico, é preciso separar e pesar os insumos de acordo com as quantidades necessárias, e encaminhá-las à produção.

Continua

## Conclusão

<b>Produção</b>	O método de produção varia conforme o produto a ser fabricado. Cada processo produtivo apresenta características próprias, de modo que as operações variam de acordo com as peculiaridades do tipo de produto gerado.
<b>Análises</b>	Após a fabricação, o lote gerado é amostrado e submetido a análises físico-químicas e microbiológicas para atestar a adequação do produto com os padrões de qualidade exigidos.
<b>Envase/Embalagem</b>	Engloba o acondicionamento dos produtos já fabricados e submetidos à análise em frascos, sacos, bisnagas ou o empacotamento. Uma vez embalado, o produto é identificado por rótulo ou impressão.
<b>Armazenamento de produtos acabados</b>	O produto, já embalado para comercialização, é encaminhado à área de armazenamento, onde permanece até que seja enviado ao cliente.
<b>Expedição</b>	É a etapa final do processo de fabricação, compreende a saída dos produtos prontos para o comércio.

Fonte: elaborada pelo autor com base no Guia Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, 2012.

### 2.1.1 Efluentes gerados pelas indústrias do setor cosmético

Conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR N° 9800/1987, efluentes líquidos industriais compreendem os despejos líquidos provenientes das áreas de processamento industrial, incluindo os originados nos processos de produção, lavagem e limpeza e outras fontes que apresentem poluição por produtos industrializados ou produzidos no estabelecimento comercial, e também as águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico.

Em outras palavras, é toda a água que é utilizada em uma indústria e posteriormente descartada. As características físicas, químicas e biológicas do efluente industrial diferem de acordo com o tipo de indústria, período de operação, matéria-prima utilizada, volume gerado em relação ao tempo de duração do processo produtivo, potencialidade de toxicidade, pontos de geração na mesma unidade de processamento, entre outros fatores (PEREIRA, 2002).

De forma análoga, o Conselho Regional de Farmácia do Paraná (CRF-PR, 2005) classifica as águas residuárias procedentes de estabelecimentos industriais em três categorias, são elas:

(i) Águas pluviais: compreendem as águas oriundas dos telhados, coletadas por calhas e dirigidas para as colunas de queda e destas para os condutores, que as encaminham para o lançamento na galeria de águas pluviais, fora da área industrial;

(ii) Águas residuárias domésticas: englobam as águas residuárias provindas dos vasos sanitários, lavatórios e vestiários, convenientemente coletadas pelo sistema de esgotamento

predial e conduzidas até o sistema de tratamento de águas residuárias, para serem tratadas em conjunto com os efluentes industriais;

(iii) Águas residuárias industriais: são aquelas geradas no processo de higienização de utensílios, maquinário, panos de limpeza e pisos internos. As características dos despejos da indústria de cosméticos variam em função dos produtos fabricados, das fórmulas, rotinas de produção e dos procedimentos de higienização empregados.

Considerando as águas residuárias industriais, tem-se o segmento da indústria de cosméticos, que se qualifica como um notável consumidor de água, sendo esta, uma das principais matérias-primas para a fabricação dos produtos, além de ser utilizada em procedimentos de limpeza e sanitização de máquinas, equipamentos, tubulações de transferência, sistemas de resfriamento e geração de vapor (GTA, 2012).

Devido à extensa variedade de matérias primas e respectivas concentrações utilizadas para a fabricação dos produtos cosméticos, e as diferentes quantidades de água requeridas em cada operação, a composição dos efluentes gerados irá variar em função do tipo de produto e da empresa fabricante (NAUMCZYK et al., 2017).

No entanto, estas águas residuárias possuem características semelhantes entre si, destacando-se os altos níveis de demanda química de oxigênio (DQO), em decorrência dos processos de limpeza dos reatores e misturadores, que precisam ser lavados, toda vez que forem reutilizados, sólidos em suspensão, óleos, detergentes, gorduras, compostos químicos tóxicos, como conservantes, misturas de surfactantes, corantes, fragrâncias e co-solventes, que prejudicam o tratamento biológico convencional (PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010; BAUTISTA et al., 2007).

Desta forma, apesar da composição dos efluentes mudar de acordo com produto elaborado, alguns componentes estão comumente presentes, podendo ocorrer em concentrações acima do permitido pela legislação ambiental, caso sejam descartados sem tratamento prévio (GTA, 2012). Dentre eles, pode-se mencionar:

(i) Óleos e graxas: possuem baixa solubilidade, prejudicando a degradação do efluente por processos biológicos, podem causar problemas no tratamento de água, e impedir a transferência do oxigênio da atmosfera para o meio hídrico, ocasionando prejuízos à vida aquática;

(ii) Sulfetos: provenientes de processos de produção de tinturas, apresentam odor desagradável e elevada toxicidade;

(iii) Despejos amoniacais: além de tóxicos, tendem a alcalinizar o meio líquido, sendo necessária a neutralização do efluente antes do descarte;

(iv) Tensoativos: apesar de não apresentarem elevada toxicidade, são resistentes à biodegradação. Suas propriedades lipossolventes lhes conferem efeito bactericida, prejudicando processos biológicos importantes ao bom funcionamento dos ecossistemas aquáticos;

(v) Fosfatos e Polifosfatos: presentes em detergentes e limpadores, em altas concentrações, podem levar à proliferação de algas e plantas aquáticas, e provocar o fenômeno de eutrofização dos corpos d'água.

Segundo De Melo et al. (2013), os produtos de cuidado pessoal estão entre os compostos mais comumente detectados em águas superficiais em todo o mundo, visto que a liberação de substâncias persistentes e potencialmente tóxicas decorrem não apenas das águas residuárias geradas nas fábricas de produtos de HPPC, mas também do descarte de esgoto doméstico, devido a natureza descendente de muitos destes produtos, tais como xampus, condicionadores, sabões, óleos corporais e protetores solares, o que implica na necessidade de que os sistemas de tratamento de águas residuárias sejam operados e otimizados adequadamente, evitando a contaminação dos corpos hídricos (VITA et al., 2018).

### **2.1.2 Tecnologias de tratamento de efluentes da indústria cosmética**

O tratamento de efluentes deve ser aplicado para a remoção de poluentes capazes de alterar a qualidade da água do corpo receptor do descarte, devendo o tipo de tratamento escolhido estar de acordo com as particularidades do despejo, natureza do corpo receptor, possibilidade de reuso e grau de tratamento necessário para o lançamento do efluente (SILVA, 2016). Baseado nestas características é estabelecido o grau de remoção requerido de acordo com os padrões de emissão, para então se definir o processo ou operação unitária mais adequado.

Isto vêm ao encontro de Cavalcanti (2016), que classifica o tratamento de efluentes industriais em três etapas principais, envolvendo processos de natureza física, química e biológica, empregadas isoladamente ou em uma variedade de combinações.

Os processos físicos são operações unitárias em que atuam forças físicas promovendo a separação de fases, de modo que a cada uma das fases o efluente sofra tratamentos específicos ou complementares. Podem ser tipificados por separação de fases (sedimentação, decantação, flotação, centrifugação), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (adsorção e extração) e separação molecular (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise) (CAVALCANTI, 2016).

Nos processos químicos a remoção ou conversão dos poluentes é realizada a partir da introdução de produtos químicos para a remoção de sólidos em suspensão e coloidais, nutrientes e metais pesados, bem como modificar a estrutura dos compostos orgânicos persistentes, tornando-os acessíveis à degradação biológica. Os principais processos unitários empregados em tratamentos químicos são acerto de pH, troca iônica, precipitação química e oxirredução (CAVALCANTI, 2016).

Levando em consideração os processos biológicos, enfatiza-se que estes são utilizados na remoção do conteúdo orgânico biodegradável de um despejo pela ação de microrganismos, que metabolizam a matéria orgânica carbonácea e nitrogenada (coloidal, em suspensão e dissolvida) estabilizando-a sob a forma de subprodutos (gases e tecidos celulares), de modo que a matéria orgânica presente no efluente seja floculada e possa ser posteriormente separada por meio de processos físicos. Classificam-se em aeróbios (disponibilidade de oxigênio molecular), anaeróbios (ausência total de oxigênio), anóxicos (indisponibilidade de oxigênio molecular) e combinação entre os processos (CAVALCANTI, 2016).

Apesar da comprovada eficiência dos métodos convencionais de tratamento, sobretudo os biológicos, muito utilizados devido ao baixo custo e impacto ambiental gerado, a presença de compostos tóxicos e de difícil degradação, limitam a sua aplicabilidade em poluentes altamente contaminados (ARIMI, 2017, BIANCO et al., 2011). É neste momento, que os Processos Oxidativos Avançados, qualificados como reações de degradação envolvendo espécies altamente oxidantes capazes de destruir compostos que não são destruídos pelos processos convencionais, entram em cena (DEWIL et al., 2017, MIKLOS et al., 2018).

Segundo Jardim e Canela (2004), a relação demanda química de oxigênio/demanda biológica de oxigênio (DQO/DBO) influencia na escolha do tratamento mais adequado para cada classe de efluente, visto que quanto maior o valor da DBO, maior a diversidade biológica de compostos orgânicos presentes; enquanto que, o teor de DQO está relacionado à recalcitrância destes compostos.

A relação DQO/DBO serve para identificar qual o tipo de tratamento efetivo na degradação de um dado efluente. Se esta relação for inferior a 2,5 o efluente é facilmente biodegradável, se estiver entre 2,5 e 5,0 o efluente irá exigir cuidados na escolha do processo biológico para que se tenha uma remoção desejável de carga orgânica, e se for superior a 5,0 o processo biológico tem poucas chances de êxito, e a oxidação química surge como uma tecnologia alternativa (JARDIM; CANELA, 2004).

Seguindo esta linha de considerações Bautista et al. (2010) e Ebrahiem et al. (2017) afirmam que as águas residuárias geradas pelas indústria de cosméticos normalmente

apresentam elevada carga orgânica, em termos de DQO, bem como uma relação DQO/DBO baixa, restringindo a possibilidade de tratamento por processos biológicos. O tratamento comumente empregado é o processo de coagulação/floculação, que na maioria dos casos leva a uma redução significativa da DQO.

No entanto, a introdução de normas mais rigorosas acerca da disposição de efluentes, torna necessário o desenvolvimento de tecnologias de tratamento cada vez mais eficientes. Neste sentido os POA são tidos como uma alternativa viável, tanto para o tratamento em si, quanto como pré-tratamento, pois são capazes de degradar uma ampla gama de compostos orgânicos recalcitrantes, bem como tornar o efluente mais facilmente biodegradável pelos tratamentos subsequentes (BAUTISTA et al., 2010).

## 2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

As legislações aplicadas à qualidade das águas e ao descarte de efluentes líquidos estão se tornando, com o passar dos anos mais restritivas, devido a crescente preocupação social com o meio ambiente (PROUSEK et al., 2007). Por consequência, estudos e tecnologias vêm sendo extensamente desenvolvidos com o propósito de criar e aperfeiçoar métodos eficientes e ecologicamente corretos para o tratamento de águas contaminadas, com destaque para as águas residuárias industriais (CHANG et al., 2008).

Desse modo, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) baseados predominantemente pela geração *in situ* de radical hidroxila, em concentração suficiente para promover a degradação do poluente a ser tratado, e não apenas a sua transferência de fase, como ocorre nos tratamentos convencionais, tem sido propostos como uma alternativa atraente ao tratamento de águas residuárias (DEWIL et al., 2017; MIKLOS et al., 2018, OTURAN; AARON, 2014; PROUSEK et al., 2007).

Os POA classificam-se primariamente em homogêneos ou heterogêneos, segundo a classe reativa a que pertencem, e também, de acordo com o método de geração do radical hidroxila em químicos, eletroquímicos, sonoquímicos e fotoquímicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). A classificação dos POA convencionais, baseados na geração do radical hidroxila é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos POA convencionais.

Classe reativa	Processos	
	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneos	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /HO <sup>-</sup>
	O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-Vis	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Fenton)
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (Foto-Fenton)	
Heterogêneos	Catalizador/UV	Eletro-fenton
	Catalisador/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eletro-oxidativo
	Fotoeletroquímico	

Fonte: Babuponnusami e Muthukumar (2014).

A diferença fundamental entre os processos homogêneos e heterogêneos envolve as diferentes posições onde acontecem as reações catalíticas. No sistema homogêneo, o processo de catálise pode ocorrer em toda a fase líquida, enquanto no sistema heterogêneo o processo de catálise sempre ocorre na superfície do catalisador. A posição em que a catálise ocorre no sistema heterogêneo indica se os processos de adsorção e difusão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e outros reagentes são significativos para o processo de catalisação (WANG N. et al., 2016).

A principal vantagem atribuída à utilização do radical hidroxila é a sua alta reatividade, uma vez que é imediatamente consumido por meio da degradação de um amplo espectro de poluentes. Porém, por não serem seletivos, esta vantagem é também um inconveniente, pois os radicais hidroxila podem reagir com espécies não poluentes. Desse modo, uma vez formados, esses radicais podem ser perdidos por meio da reação com espécies inorgânicas presentes nos efluentes (LINDSEY et al., 2003).

De acordo com Tabrizi e Mehrvar (2004), Boczkaj e Fernandes (2017), as vantagens relacionadas à aplicação dos POA consistem na capacidade de mineralizar o poluente e não somente transferi-lo de fase, viabilidade de uso em conjunto com outros processos, forte poder oxidante, geralmente não necessitam de pós-tratamento ou disposição final, consomem menos energia, com o uso suficiente de oxidante mineralizam o contaminante e não formam subprodutos, possibilidade de tratamento *in situ*, e de tratar águas residuárias com cargas orgânicas muito baixas.

Por outro lado, Araújo et al. (2016) afirma que a principal restrição da aplicação industrial dos POA está associada ao alto custo das fontes de energia, como irradiação UV e reagentes (peróxido de hidrogênio e ozônio). No tocante às reações Fenton, o autor ressalta que o uso do ferro como catalizador promove a reação com o oxigênio dissolvido, ao invés de reagir com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tornando o tratamento mais acessível economicamente. Assim como, para os POA eletroquímicos, pode-se reduzir a demanda de energia por meio da geração *in situ* de



reagentes eletroquímicos, enquanto que, para os POA fotoquímicos, a solução consiste em desenvolver foto-catalisadores a partir de energia solar a fim de reduzir os custos do processo.

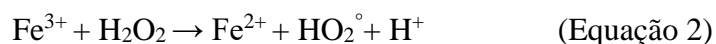
### 2.2.1 Reação de Fenton

Dentre os POA, a reação Fenton (RF) se configura como um processo homogêneo em fase aquosa que utiliza sais de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) como catalisador e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como oxidante em meio ácido para a geração do composto radical hidroxila ( $\text{OH}^\circ$ ), o qual possui a capacidade de mineralizar uma ampla variedade de poluentes orgânicos, bem como auxiliar na redução de toxicidade, odor, cor e melhoria das condições de biodegradabilidade (OTURAN; AARON, 2014; MIRZAEI et al., 2017; ARIMI, 2017; LIMA et al., 2017).

A reação, exemplificada pelas Equações 1 e 2, se configura por duas etapas, em que na primeira fase da reação (Equação 1) a degradação dos contaminantes ocorre em um período de tempo muito curto, por conta da rápida produção de radicais hidroxila, devido a presença da maior concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na solução.



Enquanto que, na segunda etapa (Equação 2) devido ao consumo dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e a geração de  $\text{Fe}^{3+}$ , a taxa de reação irá diminuir. Isso ocorre porque a reação entre  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  leva à produção de radicais  $\text{HO}_2^\circ$  ( $E = 1,65 \text{ V}$ ), cujo potencial de oxidação é inferior se comparado ao radical hidroxila ( $E = 2,80 \text{ V}$ ) e tem uma menor taxa de produção (MIRZAEI et al., 2017; PLIEGO et al., 2015).



Dentre as principais vantagens atribuídas a reação de Fenton Babuponnusami e Muthukumar (2014), Bokare e Choy (2014), Neyens e Baeyens (2003) destacam a operação simples e flexível, podendo ser realizada à temperatura e pressão atmosférica ambiente e permitindo uma fácil implementação em instalações existentes, bem como os reagentes necessários são fáceis de serem encontrados, armazenados e manuseados.

Outro ponto positivo apontado por Arimi (2017), é a possibilidade de integração da RF a processos já empregados, como coagulação ou floculação, filtração e oxidação biológica, podendo segundo Bianco et al. (2011) ser utilizada para o pré-tratamento, como forma de

aumentar a biodegradabilidade do efluente antes de uma etapa subsequente do tratamento biológico, ou pós-tratamento do efluente, principalmente quando se deseja remover a cor ou DQO antes do descarte do efluente. A RF pode também, ser utilizada para a remediação de solos contaminados com substâncias tóxicas, como pesticidas e herbicidas (NOGUEIRA et al., 2017).

No entanto, também foram observados alguns inconvenientes, entre eles os altos custos e riscos ligados ao armazenamento e transporte de  $H_2O_2$ , a necessidade de elevadas quantidades de produtos químicos para acidificar o efluente a valores próximos a faixa de pH 3 antes do tratamento e neutralizar as soluções tratadas antes da disposição final, a acumulação de lamas sólidas devido a perda contínua de íons de ferro, desperdício de oxidante causado pelo efeito eliminador de radicais do peróxido de hidrogênio e sua auto decomposição; e por último à perda contínua de íons de ferro e à formação de lodos (OTURAN; AARON, 2014; VORONTSOV, 2018).

A reação Fenton é dentre os POA uma das técnicas mais estudadas e aplicadas, sendo amplamente utilizada sozinha ou combinada com outros processos, no tratamento de efluentes industriais do ramo cosmético (BAUTISTA et al., 2007; BAUTISTA et al., 2010; BOGACKI et al., 2015; MARCINOWSKI et al., 2014; DE BRITO; MORAIS, 2016; NAUMCZYK et al., 2017; PERDIGÓN-MELÓN et al., 2010), madeireiro (MUNOZ et al., 2014), têxtil (GHANBARI; MORADI, 2015; CETINKAYA, 2018; KARTHIKEYAN, 2011), fabricação de azeite (NIETO et al., 2011), farmacêutico (RODRÍGUEZ et al., 2016), celulose (TORRADES et al., 2003; ZHANG M. et al., 2016), curtume (VILARDI et al., 2018), e no tratamento de pesticidas (BADAWY, 2006), fenóis (KAVITHA; PALANIVELU, 2004), solos contaminados (ROSAS et al., 2013; LI et al., 2016), antibióticos (SALARI; RAKHSHANDEHROO, 2018; VELÁSQUEZ et al., 2014), lixiviados de aterros sanitários (HE et al., 2015; ZHANG H. et al., 2005; SINGH et al. 2013), dentre outros.

Marcinowski et al. (2014) estudou a aplicação das reação Fenton homogêneo no tratamento de um efluente cosmético real, caracterizado pela elevada carga orgânica e o alto índice de biodegradabilidade, utilizando um reator cilíndrico de 1 L com um agitador magnético a pH 3,0. No referido estudo foram investigadas a influência das variáveis operacionais do processo, tais como a concentração do íon  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$ , valor de pH e temperatura, a fim de estabelecer as condições ótimas de operação, de trabalho, de modo que a maior remoção de DQO foi de 72 % para as concentrações de 500,0 mg  $Fe^{2+}$  L<sup>-1</sup> e 1.200,0 mg  $H_2O_2$  L<sup>-1</sup>, observou-se também que maiores concentrações de  $Fe^{2+}/H_2O_2$  resultaram em remoção de DQO ligeiramente menor.

### 2.2.2 Variáveis que influenciam nas reações de Fenton

A eficiência das reações Fenton está fortemente relacionada a uma série de fatores, tais como o pH, e as concentrações ideais de catalizador e agente oxidante, visto que a taxa de reação é dependente da dosagem de catalizador, enquanto a extensão da mineralização está diretamente relacionada à concentração de oxidante (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; OTURAN; AARON, 2014).

Além disso, cada efluente possui propriedades distintas, em virtude do processo de fabricação, a maneira e frequência com que ocorrem as operações de lavagem dos equipamentos e, as mais variadas espécies de poluentes gerados, desse modo, antes da aplicação em águas residuárias industriais reais, são necessários estudos em plantas-piloto para estabelecer a relação ótima  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , bem como a faixa ideal de pH e temperatura (JAIN et al, 2018; PLIEGO et al., 2015; PROUSEK et al., 2007). As características relacionadas a estes parâmetros são apresentadas nos tópicos abaixo.

#### 2.2.2.1 Oxidante

Segundo Paulino et al. (2015), um dos fatores atribuídos a elevada eficiência dos POA no tratamento de águas residuárias é a utilização de fortes agentes oxidantes, tais como o ozônio ( $\text{O}_3$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), que em quantidades suficientes são capazes de provocar a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos.

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  é apontado como um dos oxidantes mais versáteis que existe, sendo superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio; e tem a capacidade de ser convertido em radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) por meio do processo de catálise (MATTOS et al., 2003). Além de possuir reatividade inferior apenas ao flúor, favorecendo a degradação de diversos compostos poluentes em um período de tempo relativamente curto, e sua aplicação no tratamento de diversas espécies de poluentes inorgânicos é bem estabelecida (NEYENS; BAEYENS, 2003).

De acordo com Blanco e Malato (2003), o  $\text{H}_2\text{O}_2$  tem sido largamente aplicado no tratamento de águas residuárias, por ser uma solução facilmente manipulável, diluível em água para a obtenção de uma vasta gama de concentrações, não gerar emissões atmosféricas, apresentar um elevado rendimento quântico dos radicais hidroxila gerados, além da possibilidade de ser utilizado tanto na forma isolada, quanto combinada com outros oxidantes,

degradando, fenóis, corantes, derivados de petróleo, DQO, DBO, carbono orgânico total (COT), e uma ampla gama de compostos recalcitrantes.

Babuponnusami e Muthukumar (2014) ressaltam que, apesar do papel primordial do  $H_2O_2$  na garantia da eficiência dos POA, o cuidado com a determinação da dosagem de oxidante adicionada ao tratamento é fundamental, pois apesar da taxa de degradação do poluente estar vinculada à quantidade de  $H_2O_2$  utilizada, se em excesso na reação, este oxidante não será consumido totalmente, contribuindo para o aumento da DQO do efluente, que apesar de não representar qualquer dano ao meio ambiente, implicará em que a qualidade da água tratada não satisfaça os padrões de lançamento estabelecidos pela legislação.

Semelhantemente Wang N. (2016) destaca a importância de se determinar experimentalmente a dosagem ideal de  $H_2O_2$ , visto que, se aplicado em quantidade insuficiente resultará em uma menor eficiência do tratamento, devido a menor quantidade de radical hidroxila ( $OH^\circ$ ) gerado. Enquanto que, uma dosagem excessiva de  $H_2O_2$  também não é desejada, em virtude do aumento significativo dos custos do tratamento, especialmente quando o volume de águas residuárias a ser tratado é elevado.

Bautista et al. (2007) aplicou o processo Fenton em águas residuárias previamente tratadas por coagulação/floculação de uma fábrica de cosméticos na Espanha caracterizadas pelo seu baixo índice de biodegradabilidade. O autor concluiu que quanto maior a concentração de  $H_2O_2$  utilizada no tratamento do efluente cosmético, maior era a geração de radicais hidroxila, conseqüentemente ocorreu o aumento da taxa de mineralização dos compostos orgânicos. Além disso, uma quantidade de  $H_2O_2$  superior à correspondente à razão estequiométrica teórica de  $H_2O_2$  para DQO não conduziu a qualquer melhoria adicional na taxa ou eficiência final do processo, em termos de remoção de DBO.

#### 2.2.2.2 Catalizador

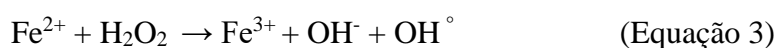
Segundo Oliveira (2013), o elemento Ferro representa cerca de 35 % da massa total do planeta Terra, sendo que apenas uma pequena parcela ocorre no estado livre, a maior parte aparece combinada com outros elementos, como o oxigênio, silício ou enxofre. Os óxidos de Ferro presentes na crosta terrestre ocorrem em sua maioria, na forma de  $Fe^{2+}$ , sendo rapidamente oxidados a  $Fe^{3+}$  na superfície.

Além disso, estes óxidos são importantes, do ponto de vista científico e tecnológico, devido as suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas. Dentre os diversos campos que os óxidos de ferro são aplicados, destacam-se os processos envolvendo

adsorção e catálise, em razão do baixo custo e elevada eficiência atribuída à utilização destes materiais (NISTICÒ, 2017; OLIVEIRA, 2013).

Tratando-se da questão ambiental, especificamente no que se refere à degradação de poluentes orgânicos presentes em águas residuárias, o ferro tem papel fundamental. As reações Fenton homogêneo, por exemplo, se baseiam exclusivamente na reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  em solução que inicia e catalisa a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , resultando na geração de radicais hidroxila, capazes de degradar uma ampla variedade de compostos (EBRAHIEM et al., 2017).

Entretanto, de acordo com Babuponnusami e Muthukumar (2014) existe um limite na dosagem de catalisador adicionado a reação, pois assim como o aumento da concentração pode melhorar a taxa de remoção de compostos orgânicos, se a carga de catalisador na reação exceder a gama ótima, o  $\text{OH}^\circ$  gerado será consumido pelo catalisador em excesso, como observa-se na Equação 3, além de obviamente aumentar desnecessariamente os custos do tratamento.



Outros efeitos relacionados ao excesso de concentração do catalisador ferro em reações Fenton homogêneo envolvem a geração de um grande volume de lodo, bem como o excesso de concentração de metais no efluente, o que pode representar sério risco ambiental, sendo necessários tratamentos subsequentes tanto para a remoção do lodo, quanto do efluente em si (WANG N. et al., 2016; ARIMI, 2017).

#### 2.2.2.3 pH do efluente

O conceito de pH foi originalmente definido por Sorensen no ano de 1909 para expressar concentrações muito pequenas de íons hidrogênio em soluções aquosas. Representado pela expressão  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ , ou seja um logaritmo negativo das concentrações de íons de hidrogênio, onde em uma escala de 0 a 14 indicam a acidez ( $< 7,00$ ), neutralidade ( $= 7,00$ ) ou alcalinidade ( $> 7,00$ ) das soluções aquosas (BUCK et al., 2002; CAMÕES, 2010).

No que se refere aos POA, o pH é um parâmetro fundamental na garantia da eficiência do tratamento de águas residuárias. Para Nogueira et al. (2007), o pH influencia na eficiência de degradação de compostos orgânicos, de modo que é verificada a necessidade de

acidificação do processo, sendo esta etapa necessária para garantir a estabilidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dos radicais hidroxila gerados, bem como das espécies de ferro presentes na solução.

Diversos autores, entre eles Cetinkaya et al. (2018), da Silva Duarte et al. (2018), Doumic et al. (2013), Krüger et al. (2009), Ocampo-Gaspar et al. (2018), Munoz et al. (2014), Nieto et al. (2011), Papić et al. (2009), Velásquez et al. (2014) e Xavier et al. (2015), concluem que a faixa de pH ideal para a degradação da maioria dos compostos orgânicos por meio de reações Fenton homogêneo encontra-se entre 2,5 e 3.

Segundo Pliego et al. (2015), em condições de pH abaixo de 2,5 a eficiência do tratamento diminui devido à: formação de espécies  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  que reagem lentamente como o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , resultando na menor geração de radicais  $\text{OH}^\circ$ ; o aumento considerável do efeito sequestrador dos radicais  $\text{OH}^\circ$  pelos prótons de hidrogênio; a inibição da reação entre  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; e a formação de íons de ozônio estáveis  $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$  que tornam o  $\text{H}_2\text{O}_2$  mais estável, reduzindo sua reatividade com  $\text{Fe}^{2+}$ .

Da mesma forma, o autor relata que para pH acima de 4, a formação e precipitação de oxi-hidróxidos férricos inibem a produção de radicais  $\text{OH}^\circ$  e a regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$ . Além disso, a taxa de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  cresce à medida que o pH aumenta, bem como o potencial de oxidação do  $\text{OH}^\circ$  diminui.

Em reações de Fenton homogêneo, verificou-se a formação elevada de lodo de hidróxido férrico para valores de pH superiores a 4, causando efeitos adversos ao meio ambiente e na eliminação dos resíduos. Além disso, uma porção de catalizador permanece retido nesta lama, sendo inviável a sua regeneração (POURAN et al., 2015).

Bautista et al. (2007), Marcinowski et al. (2014) e Naumczyk et al. (2017) avaliaram a aplicação da oxidação de Fenton ao tratamento de águas residuárias cosméticas, onde observaram que as taxas mais elevadas de remoção da matéria orgânica foram obtidas em uma faixa de pH entre 2,5 e 3. Para valores de pH inferiores ou superiores foi observada uma significativa diminuição da eficiência do processo.

Desse modo, constata-se a importância do ajuste adequado do pH para a garantia da eficiência do processo. Além disso, o tipo de solução tampão utilizado para o ajuste também influencia na degradação dos compostos orgânicos, de modo que o ácido acético é responsável pela maior eficiência da oxidação, enquanto que fosfato e sulfato, demonstraram uma menor eficiência, devido à formação de complexos estáveis de  $\text{Fe}^{3+}$  (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

## 2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL APLICÁVEL

A ANVISA é o órgão responsável por fiscalizar e regulamentar a produção de cosméticos no Brasil, criada pela Lei Nº 9.782/1999, dispõe sobre as boas práticas de manipulação dos produtos para a proteção da saúde da população, porém não faz menção ao descarte de efluentes, em especial os derivados dos processos de fabricação de cosméticos.

No Brasil, o CONAMA é o órgão responsável por fiscalizar o descarte de efluentes, e institui a Resolução CONAMA Nº 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões para o lançamento de efluentes; e a Resolução CONAMA Nº 430/2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, e complementa e altera a Resolução CONAMA Nº 357/2005.

Em relação aos efluentes cosméticos, pertencentes à classe dos resíduos industriais, a Resolução CONAMA Nº 430/2011 determina em seu Art. 3º que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados nos corpos d'água, após o devido tratamento, desde estejam em conformidade com as condições, e exigências dispostas nas respectivas Resoluções, ou em outras normas aplicáveis.

Os Art. 11º e 12º da referida Resolução especificam que o lançamento de efluentes industriais, mesmo que tratados, em águas de classe especial, é proibido. Com a intenção de preservar as condições naturais do corpo d'água para as demais classes, o lançamento de efluentes não deve exceder as condições e padrões de qualidade de água estabelecidos, nas condições da vazão de referência ou volume disponível.

Ainda de acordo com a Resolução CONAMA Nº 430/2011, o efluente não deve causar ou possuir potencial para provocar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. No caso do órgão ambiental não estabelecer os critérios de ecotoxicidade, as diretrizes estabelecidas pela referida Resolução devem ser respeitadas.

A legislação ambiental brasileira determina que os despejos industriais sejam tratados, de modo que as características físico-químicas do efluente final atendam aos padrões de emissão e qualidade estabelecidos pelas normativas ambientais, garantindo que o corpo d'água mantenha seu enquadramento, para águas doces, salobras e salinas (GTA, 2012).

Porém, muitos estados possuem legislação própria, como é o caso do Rio Grande do Sul, que conta com as Resoluções CONSEMA Nº 128/2006, a qual dispõe sobre a fixação de Padrões de emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes

em águas superficiais no estado, e CONSEMA N° 129/2006 que dispõe sobre a definição de critérios e padrões de emissão para Toxicidade de Efluentes líquidos lançados em águas superficiais do Rio Grande do Sul.

Sendo assim, os efluentes líquidos somente poderão ser lançados em corpos d'água superficiais pertencentes ao Estado do Rio Grande do Sul, direta ou indiretamente, se atenderem aos padrões de emissões dispostos nas Resoluções CONSEMA N° 128/2006 e CONSEMA N° 129/2006.

Conforme a Resolução CONSEMA N° 128/2005, o padrão de emissão corresponde ao valor máximo permitido, atribuído a cada parâmetro passível de controle, para lançamento de efluentes líquidos, a qualquer momento, direta ou indiretamente em águas superficiais. Considerando as Resoluções supracitadas, apresentam-se na Tabela 2 os padrões de emissão para os parâmetros considerados neste trabalho, por serem os mais significativos quando se trata da degradação de efluentes cosméticos.

Tabela 2 - Padrões de Lançamento de Efluentes com base nas Resoluções CONAMA N° 357/2005, CONAMA N° 430/2011 e CONSEMA N° 128/2006.

Parâmetros	Resolução		
	CONAMA N° 357/2005 (*)	CONAMA N° 430/2011	CONSEMA N° 128/2006
Cor verdadeira (uC)	$\leq 75,0$	$\leq 75,0$	-
Temperatura (°C)	-	$< 40,0$	$< 40,0$
Oxigênio Dissolvido (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	$> 5,0$	$> 5,0$	-
Óleos minerais (mg L <sup>-1</sup> )	VA	$\leq 20,0$	$\leq 10,0$
Óleos vegetais e gorduras animais (mg L <sup>-1</sup> )	VA	$\leq 50,0$	$\leq 30,0$
pH	6,0 a 9,0	5,0 a 9,0	6,0 a 9,0
Sólidos sedimentáveis (mL L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	-	$\leq 1,0$	$\leq 1,0$
Turbidez (UNT)	$\leq 100$	$\leq 100$	-

Nota: (NA) não alterado; (VA) virtualmente ausentes; (\*) para esta Resolução considerou-se o lançamento de efluentes em Corpo Hídrico Classe II.

Fonte: Adaptado das Resoluções CONAMA N° 357/2005 e N° 430/2011 e CONSEMA N° 128/2006.

A Resolução CONSEMA N° 128/2005 considera que a vazão dos efluentes líquidos deve ter relação com a vazão de referência do corpo hídrico receptor de modo que seu lançamento não implique em qualidade do corpo hídrico receptor inferior aquela estabelecida para a classe na qual ele está enquadrado. Além disso, o ponto de lançamento de efluentes industriais em corpos hídricos receptores será obrigatoriamente a montante do ponto de captação de água do mesmo corpo hídrico receptor utilizado pelo usuário.



Desse modo, para efluentes líquidos de fontes poluidoras, exceto efluentes líquidos domésticos fica estabelecida a variação dos padrões de emissão para os parâmetros DBO<sub>5</sub>, DQO e SS, de acordo com as faixas de vazão previstas no Art. 20, conforme apresentado na Tabela 3:

Tabela 3 - Padrões de emissão para lançamento de efluentes líquidos industriais em águas superficiais de acordo com a faixa de vazão.

<b>Faixa de vazão (m<sup>3</sup> dia<sup>-1</sup>)</b>	<b>DBO<sub>5</sub> (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>)</b>	<b>DQO (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Sólidos Suspensos (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Q < 20	180	400	180
20 ≤ Q < 100	150	360	155
100 ≤ Q < 500	110	330	125
500 ≤ Q < 1.000	80	300	100
1.000 ≤ Q < 3.000	70	260	80
3.000 ≤ Q < 7.000	60	200	70
7.000 ≤ Q < 10.000	50	180	60
10.000 ≤ Q	40	150	50

Nota: (Q) Vazão.

Fonte: elaborado pelo autor, com base na Resolução CONSEMA N° 128/2006.

Não obstante, a Resolução CONSEMA N° 128/2006 determina que o órgão ambiental competente, mediante parecer técnico circunstanciado, poderá fixar padrões de emissão para outros parâmetros não previstos na Resolução Estadual, em razão do constante desenvolvimento de novas substâncias tóxicas, bem como a alteração do enquadramento de substância/elemento tido por não tóxico para tóxico.

Por fim, a Resolução CONAMA N° 430/2011 delibera que no processo de licenciamento, o empreendedor deverá informar todas as substâncias que poderão estar contidas no efluente gerado, sob pena de suspensão ou anulação da licença expedida, além disso, não é permitida a mistura de efluentes com águas de melhor qualidade antes do seu lançamento, tais como águas de abastecimento, com a finalidade de diluição.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento desta pesquisa compreendeu as atividades de coleta do efluente bruto na empresa, seguido da caracterização e realização dos procedimentos experimentais e analíticos necessários para avaliar a eficiência da RF aplicadas ao tratamento do efluente de indústria cosmética. Para tanto, utilizou-se a infraestrutura do Laboratório de Águas e Ecotoxicologia da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) *campus* Cerro Largo - RS.

#### 3.1 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS

A empresa responsável por ceder o efluente utilizado na pesquisa, situada no Vale do Taquari – RS, é considerada de médio porte, e está no mercado a mais de 20 anos, contando com uma estrutura de mais de 6.000 m<sup>2</sup> e um portfólio com cerca de 500 itens variando desde produtos cosméticos para o corpo, cabelo e maquiagem, comercializados em toda a região Sul do Brasil.

O efluente provém da limpeza dos reatores de manipulação diária da fábrica de cosméticos, bem como as águas oriundas do sistema de esgotamento predial, em especial os lavatórios e vasos sanitários.

Todos os efluentes gerados na referida indústria são captados por meio de canalização específica conforme a referida origem, e armazenados em conjunto no mesmo local, no caso em caixas de fibra de vidro, onde permanecem até serem recolhidos por uma empresa terceirizada, responsável pela destinação final ambiental adequada do mesmo. Sendo assim, o efluente em questão não recebe nenhum tipo de tratamento prévio no período em que é mantido na empresa responsável por sua geração.

O efluente foi coletado diretamente de uma das caixas de fibra de vidro, e aprovocado em uma bombona de 50 L, de cor escura para evitar a incidência de luz que possivelmente poderia alterar as suas características originais ao longo do tempo, interferindo nos resultados das análises.

#### 3.2 MÓDULO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados utilizando-se um reator em escala laboratorial, de sistema batelada, composto por um béquer de borossilicato com capacidade de 250 mL (9,3 de altura x 7,8 de diâmetro), e um agitador magnético (Go-stirrer®, MS-H-S) para a homogeneização da solução. Na Figura 1, observa-se um esquema do reator.

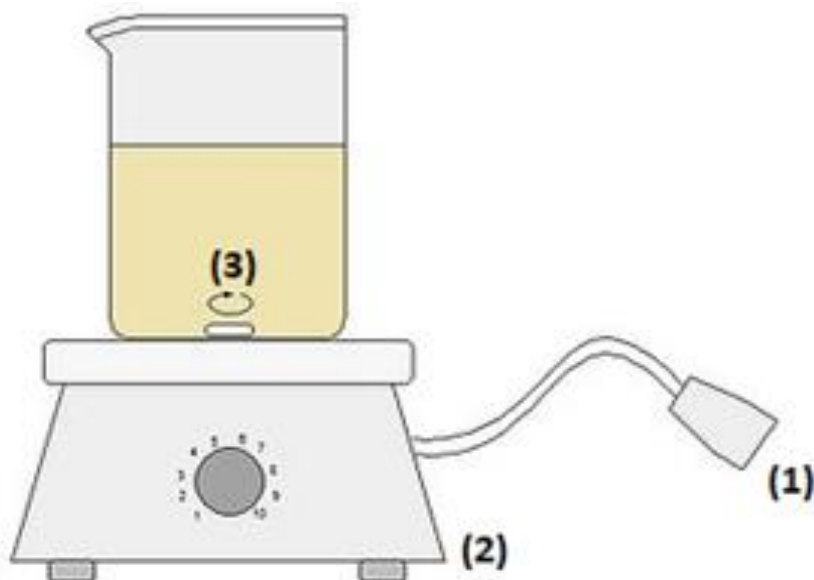


Figura 1 - Módulo experimental.

Nota: (1) fonte de alimentação; (2) agitador magnético; (3) barra magnética.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental da reação Fenton consistiu em inicialmente preencher o reator com 200 mL de efluente cosmético (EC). Em seguida, o valor de pH original do efluente (situado na faixa entre 4,5 e 5), foi ajustado para em torno de 3. Para tanto, foi necessário um pH-metro (Hanna, HI 3221), e as soluções padrões de NaOH ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). Este valor de pH foi escolhido por indicar um menor consumo de reagentes de acordo com as fontes bibliográficas consultadas, e pesquisas já realizadas.

Após a aferição do pH, o reator foi posto sob agitação constante ( $\sim 150 \text{ RPM}$ ), o catalisador  $\text{Fe}^{2+}$  incorporado ao efluente, e para dar início à reação adicionou-se o oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ambos conforme valores de concentração pré-determinadas de acordo com o ensaio a ser realizado. Os reagentes utilizados nesta etapa foram: solução mãe de sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) de  $500 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ , e alíquotas do reagente  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ALPHATEC,  $30.000 \text{ mg L}^{-1}$ ).

O tempo reacional foi de 120 min, considerado inicialmente suficiente para assegurar a máxima degradação do efluente. Além disso, as reações foram efetuadas com o efluente à temperatura ambiente ( $\sim 25 - 28 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 3.4 TESTES PRELIMINARES

Os valores dos parâmetros operacionais do reator (POR) a serem estudados, tais como as concentrações dos reagentes  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram obtidas após a realização de testes preliminares, onde as variáveis respostas foram a absorvância no comprimento de onda de máxima absorção do efluente ( $\lambda$  - 350 nm) e as reduções de cor aparente, turbidez e Demanda Química de Oxigênio (DQO). Dentre todos os parâmetros analisados, foram considerados apenas estes quatro como variáveis respostas, por serem os mais relevantes e comumente encontrados na maioria dos estudos relacionados aos POA possibilitando comparar os resultados obtidos com outras pesquisas já existentes.

A realização dos testes se deu a partir da escolha de valores aleatórios para as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  (0,5 – 70,0 mg L<sup>-1</sup>) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30,0 – 1.200,0 mg L<sup>-1</sup>). O tempo de reação e o pH, foram fixados em 120 m e 3 respectivamente, para todos os ensaios.

Com a intenção de obter as melhores condições das variáveis independentes do planejamento experimental, as concentrações que obtiveram melhores resultados para degradação do efluente cosmético foram aplicadas em um planejamento experimental, com o propósito de definir as faixas de trabalho dos POR.

### 3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para Barros Neto (2010), os planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, são uma ferramenta elementar para pesquisadores que desejam extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um mínimo de experimentos, reduzindo assim o tempo e os custos empregados no processo.

Além disso, o tipo de informação que se deseja obter influencia no planejamento escolhido. Desse modo, os chamados Planejamentos Fatoriais Completos são considerados ideais, quando se pretende avaliar a influencia de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse, com o mínimo de experimentos (BARROS NETO, 2010).

Em vista disso, com o objetivo de estudar a influência dos POR na eficiência de degradação do EC, e obter as condições otimizadas do processo, os experimentos foram idealizados segundo um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) desenvolvido por Box e Hunter (1957). O DCCR consistiu em um planejamento fatorial  $2^2$ , com 4 pontos axiais e quadruplicata no ponto central, totalizando 12 experimentos, de acordo com a Equação 4, que foram realizadas de forma aleatória, conforme apresentado na Tabela 4.

$$N = 2^k + 2k + n \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:  $N$  representa o número de ensaios,  $k$  o número de variáveis independentes (neste caso, as concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ); e  $n$  o número de repetições do experimento central (DOMÍNGUEZ et al., 2014).

Tabela 4 - Planejamento DCCR  $2^2$ , com 4 axiais e quadruplicata no ponto central para a reação Fenton.

Pontos	Ensaios	Condições experimentais			
		$q_1$	$\text{Fe}^{2+} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$q_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$
Fatoriais	1	1	115,0	1	2.045,0
	2	1	115,0	-1	355,0
	3	-1	25,0	1	2.045,0
	4	-1	25,0	-1	355,0
Centrais	5	0	70,0	0	1.200,0
	6	0	70,0	0	1.200,0
	7	0	70,0	0	1.200,0
	8	0	70,0	0	1.200,0
Axiais	9	1,41	133,63	0	1.200,0
	10	-1,41	6,37	0	1.200,0
	11	0	70,0	1,41	2.394,83
	12	0	70,0	-1,41	5,17

Nota: ( $q_1$ ) e ( $q_2$ ) valor dos parâmetros operacionais do reator ajustado.

A partir dos resultados obtidos nos testes preliminares, foram definidas as variáveis operacionais (independentes) do processo a serem estudadas, nomeadas  $q_1$  e  $q_2$ , estas variáveis consistem nas concentrações dos reagentes  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ). As variáveis respostas (dependentes) foram o percentual de redução da DQO, cor aparente, turbidez e absorvância ( $\lambda$  - 350 nm). A Tabela 5 apresenta os valores das variáveis independentes codificadas, obtidas após a realização dos testes preliminares.

Tabela 5 - Valores aplicados as variáveis independentes no planejamento DCCR.

Variável Independente	Código	-1,41	-1	0	1	+1,41
$\text{Fe}^{2+} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$q_1$	6,37	25,0	70,0	115,0	133,63
$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$q_2$	5,17	355,0	1.200,0	2.045,0	2.394,83

Notas: ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ferro; ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) peróxido de hidrogênio; ( $q_1$ ) e ( $q_2$ ) valor dos parâmetros operacionais do reator ajustado.

### 3.6 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Todas as metodologias analíticas utilizadas para as determinações físico-químicas das amostras tratadas e não tratadas, seguiram os procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater da American Public Health Association* (APHA, 2005), conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos analisados.

Parâmetro	Unidade	Referência metodológica (*)	Equipamento
Absorvância ( $\lambda$ -254 nm)	uA	5910 B	Espectrofotômetro UV-Visível - Evolution 201
Absorvância (**) ( $\lambda$ - máxima absorção)	uA	5910 B	Espectrofotômetro UV-Visível - Evolution 201
Condutividade	$\mu\text{S cm}^{-1}$	2510 B	Condutímetro Digimed-DM 32
Cor Aparente	uC	2120 B	Colorímetro Del Lab – DLA-COR
DQO	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	5210 B	-
Óleos e Graxas	$\text{mg L}^{-1}$	5520 D	-
Oxigênio Dissolvido	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	4500 G	Sonda YSI Professional Plus
Ph	-	2310 e 2320	pHmetro MS Tecnozon mPA 210
SS Fixos	$\text{mg L}^{-1}$	2540 E	-
SS Totais	$\text{mg L}^{-1}$	2540 E	-
SS Voláteis	$\text{mg L}^{-1}$	2540 E	-
Sólidos sedimentáveis	$\text{mg L}^{-1}$	2540 F	Cone de imhoff
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	2550 B	pHmetro MS Tecnozon- mPA 210
Turbidez	UNT	2130 B	Turbidímetro MS Tecnozon- TB 1000P

Notas: ( $\lambda$ ) comprimento de onda; (pH) potencial Hidrogeniônico; (SS) sólidos suspensos; (DQO) Demanda Química de Oxigênio; (\*) considerando o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater da American Public Health Association* (APHA), 2005; (\*\*) para determinar a absorvância no comprimento de onda de máxima absorção do efluente, foi feita uma varredura (espectro de absorção molecular) no intervalo entre 200 a 900 nm, utilizando o equipamento indicado.

Todas as análises foram realizadas em triplicata, e os valores obtidos, para os parâmetros listados na Tabela 6, foram comparados aos valores máximos permitidos pelas Resoluções CONAMA N° 357/2005 e CONAMA N° 430/2011 de competência nacional, e também Resolução CONSEMA N° 128/2006 de jurisdição estadual, para o lançamento de efluentes em corpos hídricos de Classe II, pois são os que comumente recebem efluentes no estado do Rio Grande do Sul.

### 3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A metodologia de otimização foi realizada com base na análise estatística seguida da modelagem do conjunto de dados experimentais obtidos no DCCR. Os dados foram ajustados a partir do coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) da regressão para o modelo (Equação 5), aplicando-se os critérios de Lagrange (FERREIRA et al., 2004), e a clássica Metodologia das Superfícies de Respostas (MSR) (MYERS et al., 2009; MONTGOMERY, 2009; KHURI; MUKHOPADHYAY, 2004).

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:  $SQ_R$  corresponde à soma dos quadrados da regressão e  $SQ_T$  se refere à soma dos quadrados total.

O valor máximo de  $R^2$  a ser obtido é 1, e só irá ocorrer quando não houver resíduo e portanto toda a variação em torno da média for explicada pela regressão, sendo assim, quanto mais perto de 1 estiver o valor de  $R^2$ , menor será o erro e melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas, de modo que modelos com  $R^2 < 0,60$  não devem ser utilizados para fins preditivos (BARROS NETO, 2010).

Os modelos se validados considerarão a significância estatística do conjunto de coeficientes lineares, quadráticos e suas interações, as quais são obtidas por meio de análise de variância (ANOVA) com 95 % de nível de confiança ( $p < 0,05$ ), mediante utilização do programa Microsoft Excel 2013 e do software Statistica® 11. A ANOVA possibilita avaliar a relação da significância estatística entre os POR e as variáveis respostas obtidas.

### 3.8 MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE POR REAÇÃO FENTON EM FUNÇÃO DO TEMPO

Com a intenção de avaliar a eficiência da reação Fenton na evolução da degradação do efluente cosmético em relação ao tempo, foram realizados ensaios variando o tempo reacional em 1 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h e 24 h. Para todos os ensaios o pH inicial do efluente foi ajustado para 3 e as concentrações de catalizador e oxidante aplicadas estiveram de acordo com os parâmetros operacionais do reator (POR), definidos após a realização dos testes preliminares, planejamento experimental e análise estatística.

Após cada ensaio realizado, o efluente tratado foi submetido a análise dos parâmetros de interesse, a saber: cor aparente, temperatura, absorvância ( $\lambda$  - 254 nm), absorvância no

comprimento de onda de máxima absorção do efluente ( $\lambda$  – 350 nm), turbidez, condutividade, pH, DQO, teor de óleos e graxas, sólidos sedimentáveis e Sólidos Suspensos Fixos, Totais e Voláteis.

Para a realização das análises de cor aparente, turbidez, DQO e absorvâncias ( $\lambda$  - 254 nm e  $\lambda$  - 350 nm), as amostras foram previamente centrifugadas por 5 min a 600 RPM, e para as demais as amostras foram previamente homogeneizadas.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item são apresentadas as discussões acerca dos resultados obtidos no decorrer do estudo, os quais contemplam a caracterização do efluente bruto proveniente de uma indústria cosmética, os resultados dos testes preliminares, os dados obtidos no planejamento experimental e suas respectivas análises estatísticas, bem como a validação do modelo proposto para o tratamento do efluente em questão.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE COSMÉTICO BRUTO

As características físico-químicas do efluente bruto, ou seja, antes de ser submetido ao tratamento por reação Fenton, obtidas a partir da realização das análises dos parâmetros apresentados na Tabela 6, em triplicata, estão expressas na Tabela 7. Tais valores foram comparados com os padrões de emissão estabelecidos pela Resolução CONSEMA N° 128/2006, de competência estadual, e Resoluções CONAMA N° 357/2005 e CONAMA N° 430/2011, que abrangem todo o território nacional, para lançamento de efluentes em corpos hídricos de classe II.

Tabela 7 - Caracterização do efluente bruto de indústria cosmética.

Parâmetro	Efluente Bruto	Valor máximo permitido (VMP) – Resolução		
		CONAMA N° 357/2005	CONAMA N° 430/2011	CONSEMA N° 128/2006
Cor aparente (uC)	20.865,0	-	-	-
Turbidez (UNT)	1.101,0	≤ 100,0	≤ 100,0	-
Temperatura (°C)	25,90	-	< 40,0	< 40,0
pH	5,38	6,0 a 9,0	5,0 a 9,0	6,0 a 9,0
Cond. (μS cm <sup>-1</sup> )	2.917,67	-	-	-
Ssed. (mL L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,09	-	≤ 1,0	≤ 1,0
TOG (mg L <sup>-1</sup> )	57,0	VA	≤ 20,0 e ≤ 50,0 (I)	≤ 10,0 e ≤ 30,0 (I)
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	1.042,19	-	-	400,0 (II)
SST (mg L <sup>-1</sup> )	21,67	-	-	180,0 (II)
SSF (mg L <sup>-1</sup> )	13,33	-	-	-
SSV (mg L <sup>-1</sup> )	8,34	-	-	-
Abs. λ – 254 nm (uA)	≥ 1,00	NE	NE	NE
Abs. λ – 350 nm (uA)	≥ 1,00	NE	NE	NE

Nota: (Cond.) condutividade; (TOG) teor de óleos e graxas; (DQO) demanda química de oxigênio; (Ssed.) sólidos sedimentáveis; (SST) sólidos suspensos totais; (SSF) sólidos suspensos fixos; (SSV) sólidos suspensos voláteis; (Abs. λ) absorvância no comprimento de onda; (I) VMP para teor de óleos minerais e óleos vegetais e animais, respectivamente; (II) VMP para lançamento de efluentes líquidos industriais em águas superficiais para a faixa de vazão  $Q < 20 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ ; (VA) virtualmente ausente; (NE) não estabelecido.

De acordo com a Tabela 7 o efluente em questão apresentou para os parâmetros temperatura e pH os valores médios de  $25,90 \pm 0,08$  °C e  $5,38 \pm 0,02$ , respectivamente. A Resolução CONAMA N° 430/2011, determina que a temperatura do efluente não deve exceder os 40 °C, sendo que a variação da temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura, bem como o pH deve estar entre 5,0 a 9,0 para que o mesmo esteja apto a ser lançado no meio ambiente.

A Resolução CONSEMA N° 128/2006 também estabelece o limite de 40 °C para descarte do efluente, mas em contrapartida, fixa a faixa de pH entre 6,0 a 9,0. Desse modo, o efluente atende as legislações no quesito temperatura e, considerando a legislação estadual, está em desacordo no que se refere ao parâmetro pH. De acordo com Von Sperling (2005), valores de pH afastados da neutralidade tem potencial para afetar a vida aquática, e valores elevados podem estar associados à proliferação de algas.

O parâmetro cor pode ser classificado em verdadeira ou aparente, sendo que a cor verdadeira requer que a amostra seja filtrada para remoção das partículas, enquanto que a cor aparente dispensa a filtração, podendo ser considerada um indicador indireto do teor de sólidos em suspensão na amostra (DIETRICH, 2015). Em vista disso, o efluente apresentou para o parâmetro cor aparente um resultado de  $20.865,0 \pm 7,83$  uC, valor muito elevado, que indica a presença de sólidos dissolvidos no efluente, principalmente material em estado coloidal orgânico e inorgânico (CETESB, 2016).

Semelhantemente, a turbidez do efluente foi em torno de  $1.101,0 \pm 0,94$  UNT, resultado muito acima do estipulado pela normativa nacional, cujo limite, segundo a Resolução CONAMA N° 357/2005 é de 100 UNT para o lançamento em corpos d'água Classe II. Apesar de não trazer inconvenientes sanitários diretos, os sólidos em suspensão responsáveis pela turbidez em efluentes podem estar associados a compostos tóxicos e organismos patogênicos, além de reduzir a penetração da luz nos corpos d'água, prejudicando a fotossíntese (VON SPERLING, 2005).

O efluente cosmético possui uma condutividade elevada ( $2.917,0 \pm 9,67$   $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), esta apesar de não ser um parâmetro controlado pela legislação, serve de medida indireta acerca da concentração de poluentes (níveis superiores a 100  $\mu\text{S cm}^{-1}$  indicam ambientes impactados) e teor de sólidos dissolvidos presentes (quanto maior a condutividade maior a quantidade de sólidos dissolvidos) (CETESB, 2016).

Conforme Von Sperling (2005), o oxigênio dissolvido além de vital para os seres aquáticos aeróbios, é o principal parâmetro de caracterização dos efeitos da poluição das águas por despejos orgânicos. O efluente em questão denotou uma concentração de OD igual

a  $1,78 \pm 0,22 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  no estado bruto, valor este considerado baixo, indicando a presença de matéria orgânica tanto biodegradável quanto não biodegradável, na forma de sólidos em suspensão ou dissolvidos, resultando em elevado potencial de poluição do efluente, visto que as águas consideradas limpas são aquelas que apresentam concentrações de OD elevadas, enquanto as águas poluídas possuem baixa concentração de OD (CETESB, 2016).

Quanto a DQO o valor obtido para o efluente em questão foi igual a  $1.042,19 \pm 43,70 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , muito superior ao estabelecido pela Resolução CONSEMA N° 128/2006, que estipula os padrões de emissão para DQO de acordo com a faixa de vazão que o efluente será lançado no corpo hídrico, onde o maior valor de DQO ( $400 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) é para a vazão de descarte inferior à  $20 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ . O valor obtido é uma indicação indireta do teor de matéria orgânica presente no efluente (VON SPERLING, 2005).

A série de sólidos apresentou os seguintes valores médios:  $0,09 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$  e  $13,33 \pm 2,36 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $21,67 \pm 2,36 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $8,33 \pm 2,36 \text{ mg L}^{-1}$ , para os sólidos sedimentáveis e os sólidos suspensos fixos, totais e voláteis, respectivamente. Com exceção dos sólidos sedimentáveis, os demais apresentam valores superiores aos estipulados pelas normativas em questão. Altos teores de sólidos podem além de causar danos aos peixes e à vida aquática, sedimentar no leito dos rios destruindo organismos que fornecem alimentos ou, danificar os leitos de desova de peixes, bem como reter bactérias e resíduos orgânicos no fundo dos rios, causando a decomposição anaeróbia (CETESB, 2016).

A concentração de óleos e graxas presentes no efluente foi de aproximadamente  $57,00 \pm 3,00 \text{ mg L}^{-1}$ , valor este acima dos padrões de lançamento estabelecidos pelas Resoluções CONSEMA N° 128/2006 e CONAMA N° 430/2011, que determinam o limite de  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  para óleos minerais,  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $30,0 \text{ mg L}^{-1}$  para óleos vegetais e animais, respectivamente. A presença de materiais graxos em corpos hídricos, além de acarretar problemas estéticos, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo a transferência de oxigênio da atmosfera para a água, além disso, em seu processo de decomposição reduzem o oxigênio dissolvido, devido ao aumento da DBO e DQO, causando danos ao sistema aquático (CETESB, 2016).

De acordo com Capaz e Nogueira (2016) Carbono Orgânico Total (COT) é a medida direta de todas as moléculas orgânicas presentes na água, sendo a leitura da absorvância ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm aceita como substituta à determinação de COT. Conforme Seckler (2017), os valores de absorvância ( $\lambda$  - 254 nm) normalmente variam de  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  para água tratada até valores em torno de  $0,4 \text{ cm}^{-1}$  para águas brutas, podendo alcançar até  $0,8 \text{ cm}^{-1}$  para águas brutas com cor real elevada, como é o caso do efluente em

questão, que para o comprimento de onda de 254 nm apresentou uma absorvância  $\geq 1,00$  uA.

Para Boroski et al. (2009), os comprimentos de onda representam grupos cromóforos distintos, onde 254 nm corresponde à região alifática, acima de 284 nm são encontrados os grupos aromáticos, a faixa de 350 nm está associada a presença de anéis aromáticos conjugados, e acima de 500 nm encontram-se as moléculas que absorvem radiação visível.

A absorvância máxima do efluente  $\geq 1,00$  uA foi detectada no comprimento de onda de 350 nm, a partir de um espectro de absorção molecular, no intervalo entre 200 a 900 nm, o que segundo De Brito e Morais (2016) indica a presença de elevadas concentrações de matéria orgânica no efluente.

## 4.2 TRATAMENTO DO EFLUENTE POR MEIO DAS REAÇÕES DE FENTON

Este item engloba a discussão acerca dos resultados obtidos por meio do planejamento experimental, a análise estatística, as condições de otimização da reação Fenton aplicada ao efluente de indústria cosmética e a validação do modelo proposto.

### 4.2.1 Resultados dos testes preliminares

Os resultados referentes à porcentagem de remoção dos parâmetros DQO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ), cor aparente (uC), turbidez (UNT) e absorvância no comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda$  - 350 nm) (uA) dos ensaios pertencentes aos testes preliminares, que tinham por intenção a determinação das faixas de trabalho dos POR no planejamento DCCR estão apresentados no Quadro 2:

Quadro 2 - Resultado dos testes preliminares para a reação Fenton.

Ensaio	Concentração dos reagentes (mg L <sup>-1</sup> )		% de remoção dos parâmetros (*)		
	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	DQO	Cor Aparente	Turbidez
1	10,0	150,0	0,00	0,00	0,00
2	15,0	300,0	3,47	0,00	0,00
3	20,0	450,0	0,00	0,00	0,00
4	20,0	70,0	0,00	0,00	0,00
5	10,0	70,0	0,00	3,32	0,00
6	1,0	70,0	27,36	9,11	13,91
7	2,0	70,0	27,24	7,83	14,77
8	3,0	70,0	18,14	0,00	0,00
9	4,0	70,0	31,20	7,57	2,80
10	5,0	70,0	17,14	36,03	30,00
11	6,0	70,0	18,28	0,00	0,00
12	7,0	70,0	28,33	20,5	10,74
13	8,0	70,0	22,80	6,70	11,96
14	9,0	70,0	15,85	0,00	5,98
15	1,5	70,0	24,13	0,00	1,83
16	3,5	70,0	19,03	0,00	1,58
17	4,5	70,0	19,08	0,00	0,00
18	0,5	70,0	30,32	19,78	23,07
19	2,5	70,0	11,06	15,06	22,42
20	4,0	150,0	31,95	0,00	22,61
21	2,0	150,0	24,65	0,00	25,06
22	4,0	300,0	23,98	0,00	24,34
23	2,0	300,0	19,91	0,00	25,15
24	70,0	1.200,0	40,36	11,23	0,00
25	40,0	700,0	27,36	0,00	16,53
26	4,0	800,0	29,44	0,00	26,52
27	8,0	800,0	21,69	0,00	35,87
28	20,0	1.000,0	23,80	2,19	34,69
29	60,0	1.200,0	32,14	10,45	6,26
30	50,0	1.200,0	21,63	9,78	11,35
31	40,0	1.200,0	25,59	9,33	16,16
32	30,0	1.200,0	37,25	5,72	17,34

Nota: (\*) a absorvância ( $\lambda$  - 350 nm) para todos os ensaios foi  $\geq 1,00$  uA.

Observa-se no Quadro 2 que o melhor resultado para a remoção da DQO (40,36 %) foi obtido para o ensaio 24, com a concentração de 70,0 mg Fe<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup> e 1.200,0 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, tempo de reação igual a 2 h e pH 3. Estes valores serviram de base para o delineamento da matriz do planejamento experimental DCCR.

Para o parâmetro cor aparente, a maior redução ocorreu no ensaio 10 (5,0 mg Fe<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup> e 70,0 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) e foi de 36,03 %, resultado similar ao obtido para a máxima remoção de

turbidez (35,87 %), alcançada no ensaio 27 (8,0 mg  $\text{Fe}^{2+}$  L<sup>-1</sup> e 800,0 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$  L<sup>-1</sup>). Entretanto, para o parâmetro absorvância no comprimento de onda de máxima absorção do efluente ( $\lambda$  - 350 nm) não foram observadas porcentagens de redução nos ensaios preliminares.

#### 4.2.2 Planejamento experimental e análise estatística dos dados obtidos

Com o intuito de verificar a eficiência do tratamento do efluente de uma indústria cosmética por meio das reações de Fenton considerando os valores de estudo definidos por meio do DCCR, analisou-se os resultados referentes as porcentagem de remoção média dos parâmetros físico-químicos (cor aparente, DQO e turbidez) e absorvância ( $\lambda$  - 350 nm). Tais resultados podem ser observados no Quadro 3.

Quadro 3 - Resultados da remoção média (%) dos parâmetros analisados após a submissão do efluente de indústria cosmética à reação Fenton.

Ensaio	Variáveis						
	Codificadas		Independentes (*)		Dependentes (% de remoção) (**)		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	DQO	Turbidez	Cor Aparente
1	1	1	115,0	2.045,0	58,10	2,17	33,81
2	1	-1	115,0	355,0	25,36	5,35	42,10
3	-1	1	25,0	2.045,0	45,50	0,00	0,00
4	-1	-1	25,0	355,0	22,20	5,44	0,00
5	0	0	70,0	1.200,0	39,97	0,00	7,62
6	0	0	70,0	1.200,0	43,34	0,00	11,67
7	0	0	70,0	1.200,0	46,39	0,00	13,90
8	0	0	70,0	1.200,0	43,54	0,00	9,44
9	1,41	0	133,63	1.200,0	48,57	13,16	33,50
10	-1,41	0	6,37	1.200,0	36,13	0,00	6,62
11	0	1,41	70,0	2.394,83	48,80	0,00	7,14
12	0	-1,41	70,0	5,17	43,30	7,35	0,00

Nota: (\*) as concentrações das variáveis independentes, Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são expressa em mg L<sup>-1</sup>; (\*\*) a absorvância ( $\lambda$  - 350 nm) para todos os ensaios foi  $\geq 1,00$  uA.

De acordo com os resultados apresentados no Quadro 3, verifica-se que a maior porcentagem de remoção do parâmetro DQO foi de 58,1 % para o ensaio 1, com o reator operando nas condições de 115,0 mg  $\text{Fe}^{2+}$  L<sup>-1</sup> e 2.045,0 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$  L<sup>-1</sup>. Para os demais ensaios a porcentagem de remoção variou entre 22,20 % (ensaio 4) e 48,80 (ensaio 11).

Quanto a turbidez a maior porcentagem de remoção ocorreu no ensaio 9 (133,63 mg  $\text{Fe}^{2+}$  L<sup>-1</sup> e 1.200,0 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$  L<sup>-1</sup>) e foi de 13,16 %, para os pontos centrais (ensaios 5, 6, 7 e 8) e os ensaios 3, 10 e 11 a solução tratada apresentou valores superiores aos obtidos

para a solução não tratada, provavelmente devido a turbidez relacionada à adição da solução de  $\text{Fe}^{2+}$ . A porcentagem de remoção referente à cor aparente variou de 6,62 % (ensaio 10) à 42,10 % (ensaio 2), sendo que para os ensaios 3, 4 e 12 não houve remoção.

De modo semelhante, não houve redução em relação ao parâmetro absorvância ( $\lambda$  - 350 nm), cujos resultados permaneceram superiores ao limite permitido ( $\geq 1,00$ ). Segundo Boroski et al. (2008), a redução dos valores de absorvância no comprimento de onda de máxima absorção está relacionada a degradação dos compostos presentes no efluente, que por sua vez está associada a diminuição dos valores de DQO. Desse modo, a baixa redução observada para a absorvância ( $\lambda$  - 350 nm) indica que os compostos orgânicos presentes no efluente em estudo não foram degradados, corroborando assim com a reduzida eficiência de remoção verificada para a DQO.

Os resultados experimentais foram analisados com o auxílio do software Statística® de acordo com o modelo de segunda ordem proposto (Equação 5), obtendo o ajuste linear entre os valores previstos e observados para a redução da DQO ( $r^2 = 0,772$ ), como pode ser observado na Figura 2:

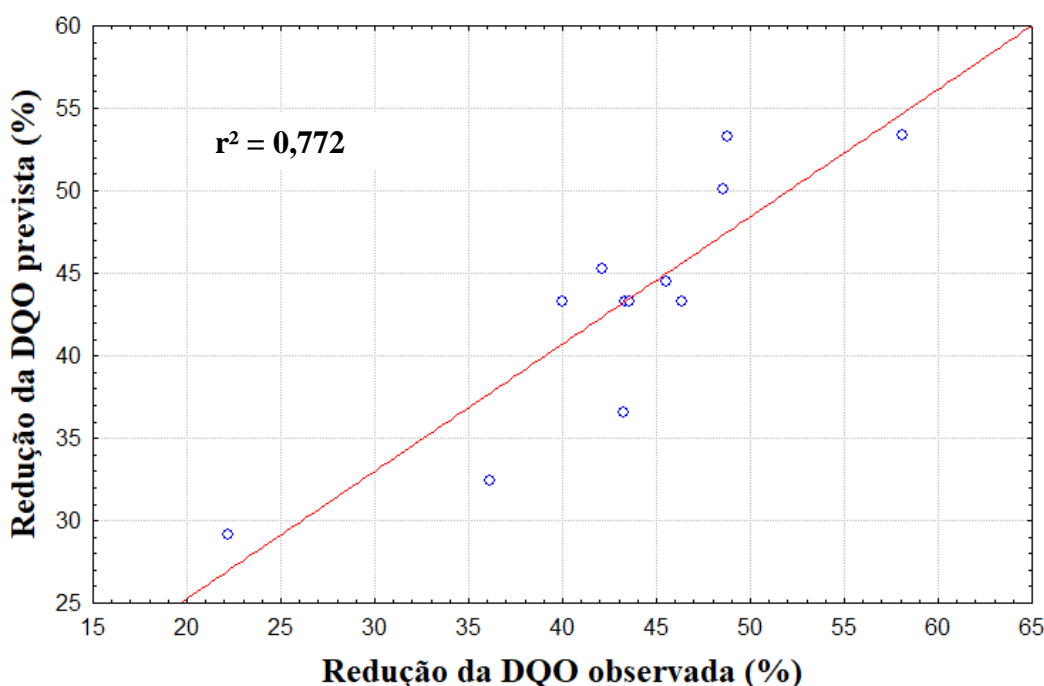


Figura 2 - Correlação entre os valores observados na redução de DQO e os valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para a reação Fenton.

Os valores do efeito das interações entre as variáveis independentes da RF ( $\text{Fe}^{2+}$  ( $q_1$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $q_2$ )), considerando as respostas experimentais da redução da DQO, estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Efeito das interações entre as variáveis do processo para a eficiência da RF na redução da DQO.

Ação dos parâmetros	Coefficientes	Valor	Erro Padrão	t <sub>esp</sub>	p-valor
$q_0$	$a_0$	43,31	2,75	15,70	< 0,01
$q_1$	$a_1$	12,52	3,89	3,21	< 0,02
$q_1^2$	$b_{11}$	-2,06	4,35	-0,47	0,65
$q_2$	$a_2$	11,77	3,89	3,01	< 0,03
$q_2^2$	$b_{22}$	1,61	4,35	0,37	0,72
$q_1 \times q_2$	$b_{12}$	-3,65	5,51	-0,66	0,53

Notas:  $r^2 = 0,772$ ; (t<sub>exp</sub>) t-estatístico; ( $q_1$ ) Fe<sup>2+</sup>; ( $q_2$ ) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Ao observar a Tabela 8, constata-se que apenas os coeficientes  $a_1$  ( $p < 0,02$ ) e  $a_2$  ( $p < 0,03$ ), respectivos as variáveis da RF Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em termos lineares, são significativos ao nível de significância de 95 % ( $p < 0,05$ ). Desse modo, o efeito positivo ( $a_1 > 0$  e  $a_2 > 0$ ) em termos lineares expressa que o aumento da concentração de catalizador e oxidante adicionados a reação proporcionará maior eficiência ao processo para redução da DQO. Estes resultados demonstram que tanto isoladamente quanto combinados entre si, estes reagentes são significativos para o tratamento do efluente da indústria cosmética por meio das RF.

Os resultados referentes à validação do ajuste do modelo proposto pelos resultados obtidos, realizada por meio da análise de variância (ANOVA), com auxílio do software Statística®, podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) do modelo previsto para a redução de DQO, turbidez, cor aparente e absorvância ( $\lambda$  - 350 nm) pela RF ao nível de significância de 95 % ( $p < 0,05$ ).

Parâmetro	Modelo Quadrático	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Média dos Quadrados	F Cal./Tab.	p-Valor
DQO	Regressão	800,572	2	400,286	19,741/4,256	0,000512
	Resíduos	182,491	9	20,277		
	Total	983,0634	11	-		
Turbidez	Regressão	196,7797	2	98,390	21,246/4,256	0,000390
	Resíduos	41,6784	9	4,631		
	Total	238,4581	11	-		
Cor Aparente	Regressão	1628,273	2	814,137	76,167/4,256	0,000002
	Resíduos	96,200	9	10,689		
	Total	1724,473	11	-		
Abs. ( $\lambda$ - 350 nm)	Regressão	241,5383	2	120,769	14,925/4,256	0,001386
	Resíduos	72,8234	9	8,091		
	Total	314,3617	11	-		

Nota: (Cal.) calculado; (Tab.) tabelado; (Abs.) absorvância.



Ao observar a Tabela 9 verifica-se que o p-valor das variáveis independentes  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é significativo para os quatro parâmetros analisados ao nível de significância de 95 % ( $p < 0,05$ ), o que indica uma ótima reprodução das respostas experimentais.

Percebe-se também que o  $F_{\text{calculado}}$  é superior ao  $F_{\text{tabelado}}$  para todos os parâmetros analisados, isto significa que é possível identificar os valores dos POR que influenciam significativamente na redução dos respectivos parâmetros. Entretanto, para que uma regressão não seja apenas considerada estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos o valor de  $F_{\text{calculado}}$  deve ser no mínimo 4 vezes maior que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$  (BARROS NETO, 2010).

Desse modo, analisando a relação  $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$  apresentada na Tabela 9 para os parâmetros DQO ( $19,741/4,256 = 4,638$ ), turbidez ( $21,246/4,256 = 4,992$ ), cor aparente ( $76,167/4,256 = 17,896$ ) e absorvância ( $\lambda - 350 \text{ nm}$ ) ( $14,925/4,256 = 3,506$ ), conclui-se que a regressão além de significativamente estatística é útil para fins preditivos para todos os parâmetros analisados, com exceção da absorvância ( $\lambda - 350 \text{ nm}$ ).

Aplicando os valores de  $\text{SQ}_R$  e  $\text{SQ}_T$  da Tabela 9 na Equação 5, obteve-se os coeficiente de correlação linear do modelo para os parâmetros DQO ( $R^2 = 0,814$ ), turbidez ( $R^2 = 0,825$ ), cor aparente ( $R^2 = 0,944$ ) e absorvância ( $\lambda - 350 \text{ nm}$ ) ( $R^2 = 0,7683$ ) confirmando que o modelo é valido para todos os parâmetros analisados, no intervalo de confiança de 95 % ( $p < 0,05$ ).

Após a validação do modelo, os valores de máxima eficiência do POR da reação Fenton para remoção dos parâmetros DQO, cor aparente, turbidez e absorvância ( $\lambda - 350 \text{ nm}$ ) no efluente cosmético em estudo, foram obtidos, por meio de análise realizada com o auxílio do software Statística®, que resultou nos valores expressados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de máxima eficiência dos POR da reação Fenton, segundo o software Statística®.

Parâmetro	$\text{Fe}^{2+} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$
DQO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	210,69	1.105,22

Nota: (DQO) demanda química de oxigênio.

Apesar de os valores otimizados, obtidos a partir da análise estatística, serem os apresentados na Tabela 10, os valores de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  comumente utilizados são inferiores, especialmente a concentração de catalisador apresenta-se elevada se comparada à estudos (CETINKAYA et al., 2018) atestando que apesar da estatística direcionar para um acréscimo de  $\text{Fe}^{2+}$  na reação em questão, a quantidade de ferro residual no efluente tratado associada á inserção de altas concentrações de catalisador é elevada.

As Resoluções CONAMA N° 357/2005 e CONAMA N° 430/2011 delimitam a concentração máxima de ferro dissolvido para efluentes em 5,0 mg L<sup>-1</sup> e 15,00 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Enquanto que a Resolução CONSEMA N° 128/2006 fixa o limite máximo de ferro total em 10,0 mg L<sup>-1</sup> para efluentes líquidos de qualquer fonte poluidora que possam ser lançados em corpos d'água superficiais.

Desse modo, apesar de não se constituir em um tóxico, quantidades elevadas de ferro remanescentes no efluente após o tratamento, são motivo de preocupação em estabelecimentos industriais, devido aos diversos problemas a ele relacionados, como o desenvolvimento das chamadas ferro-bactérias, que além de provocar elevação da turbidez, modificam sensivelmente as características naturais do corpo hídrico, deteriorando a qualidade da água (DE BRITO; MORAIS, 2016; MENEZES, 1992).

Além disso, altas concentrações de Fe<sup>2+</sup> quando em reação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> precipitam-se como Fe(OH)<sub>3</sub>, implicando na diminuição da quantidade de catalisador disponível para a produção de radicais hidroxila, responsáveis pela oxidação da matéria orgânica, resultando em menor eficiência da reação (JAIN et al., 2018).

Isso vai de encontro com o observado no Quadro 4, que compara os resultados obtidos para o ensaio 1 (melhor resultado de acordo com o software Statística®) e ensaio 2 (melhor resultado obtido no DCCR), onde observa-se que não houve aumento significativo da variação da DQO de um ensaio para outro, bem como dos demais parâmetros analisados, não justificando o aumento considerável indicado para a concentração de Fe<sup>2+</sup>.

Quadro 4 - Resultados referentes às condições ótimas verificadas.

Ensaio	Concentração dos reagentes (mg L <sup>-1</sup> )		% de Remoção			Abs. λ - 350 nm (uA)
	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	DQO	Cor aparente	Turbidez	
1 (*)	210,69	1.105,22	58,70	24,72	6,72	≥1,00
2 (**)	115,0	2.045,0	58,10	33,81	2,17	≥1,00

Nota: (\*) foram aplicados os valores de máxima eficiência do POR, indicados pelo software Statística®; (\*\*) resultados referentes ao ensaio 1 do DCCR.

De Brito e Moraes (2016) estudaram a aplicação da RF integrada à coagulação/floculação no tratamento de efluente de linha de produção de filtros solares, onde a concentração ótima de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de 110,0 mg L<sup>-1</sup> e 700,0 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. O valor de pH inicial do efluente foi ajustado em 4,5, e o tempo de reação equivalente a 226 min e 30 s, sendo 20 s de agitação rápida (300 RPM), 6 min e 10 de agitação lenta

(30 RPM), ambas realizadas no equipamento teste de jarros, seguida de 60 min de decantação, 40 min de tratamento térmico sob temperatura de 80 °C e 120 min de repouso para resfriamento e sedimentação do resíduo insolúvel.

Nas condições supracitadas, obtiveram 98,30 % de redução da DQO, 99,60 % de turbidez e 89,84 % do valor de absorvância no comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda - 400$  nm) que inclusive, foi o método considerado para avaliar a remoção de cor no efluente. Os autores destacaram também, que de acordo com Bautista et al. (2007), para a aplicação da RF em efluente cosmético, uma concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na ordem de 200,0 mg L<sup>-1</sup>, é suficiente para a degradação dos contaminantes orgânicos, na maioria dos casos.

De acordo com Morais (2015), a coagulação/floculação promove apenas a mudança de fase do contaminante, não possuindo potencial para oxidação química. Entretanto, se integrada a outras tecnologias, como a RF, auxilia na remoção de partículas coloidais de difícil sedimentabilidade, acentuando a eficiência na remoção do contaminante presente no efluente.

Desse modo, no estudo realizado por de Brito e Morais (2016), os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  formados na RF, a partir da hidrólise passaram a atuar como agentes coagulantes, provocando a geração de elevada quantidade de lodo durante a etapa de floculação/coagulação, contribuindo positivamente para a retirada dos contaminantes orgânicos remanescentes da oxidação química do efluente, o que pode estar relacionado com a eficiência associada à remoção dos parâmetros, DQO, turbidez e absorvância no comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda - 400$  nm) se comparada com os resultados obtidos para os mesmos parâmetros no presente trabalho.

Wang X. et al. (2008), não aconselham a utilização de elevadas concentrações de reagente ferro na aplicação prática do processo, pois além dos maiores custos associados ao reagente, também será necessário um tratamento posterior para remover qualquer quantidade de ferro residual presente no efluente tratado, além disso, a dosagem de ferro está linearmente associada a quantidade de lodo gerado e aumento dos custos de descarte.

Os resultados da máxima eficiência em relação às concentrações de catalisador e oxidante podem ser melhor visualizados no gráfico tridimensional de superfície de resposta e perfil de contorno, construído com o auxílio do software Statística® apresentados na Figura 3.

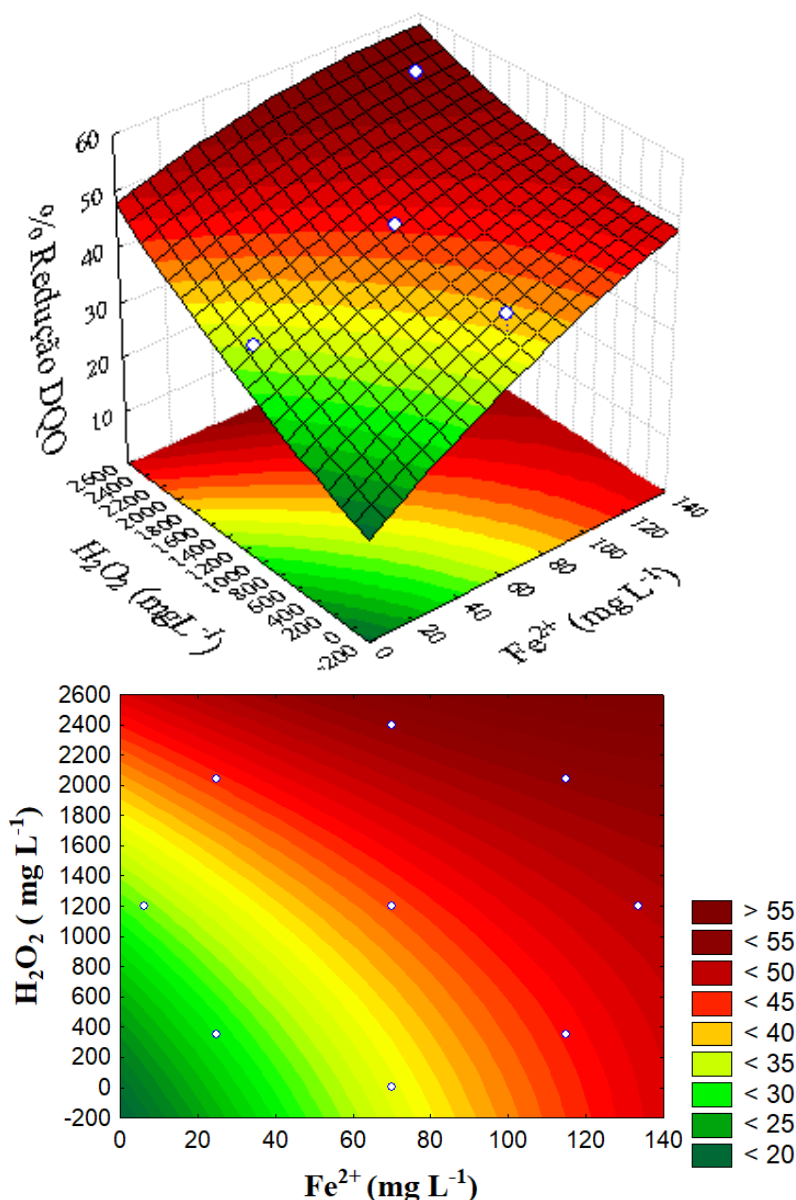


Figura 3 - Superfície de resposta e perfil de contorno em relação à redução da variável DQO após o tratamento pela RF.

A partir da análise dos gráficos de superfície de resposta e perfil de contorno em relação á porcentagem de redução da DQO, foi possível verificar que as maiores eficiências na remoção ocorreram quando a solução foi submetida a concentrações de oxidante e catalizador elevados ( $115,0 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$  e  $2.045,0 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ ), de modo que tanto o  $\text{Fe}^{2+}$  quanto o  $\text{H}_2\text{O}_2$  influenciam significativamente nos resultados.

No entanto, apesar da eficiência da reação estar associada a elevadas concentrações de ambos os reagentes, percebe-se que o  $\text{Fe}^{2+}$  ( $a_1$ ) ( $p < 0,02$ ) é mais significativo para o processo do que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $a_2$ ) ( $p < 0,03$ ).

### 4.2.3 Monitoramento da degradação do efluente por reação Fenton em função do tempo

Com a finalidade de monitorar a degradação do efluente cosmético por meio da RF, foram realizados experimentos, variando o tempo de reação em 1 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h e 24 h. Para tanto, o reator foi mantido operando nas condições ótimas obtidas a partir do DCCR (ensaio 1): temperatura ambiente, agitação constante (~150 RPM), pH inicial ajustado a 3, e concentrações de catalizador e oxidante iguais a  $115,0 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$  e  $2.045,0 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ , respectivamente. Os resultados alcançados para estes ensaios, encontram-se no Quadro 5 e Figura 4, onde o primeiro contém os resultados dos parâmetros físico-químicos analisados após cada ensaio, e o segundo a relação entre a porcentagem de remoção dos parâmetros (DQO, cor aparente e turbidez) e o tempo de reação.

Quadro 5 - Resultados observados para o reator operando nas condições ótimas ( $115,0 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$  e  $2.045,0 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ ).

Parâmetros analisados	Efluente bruto	Tempo de reação					
		1 min	1 h	2 h	4 h	8 h	24 h
Ssed. ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,09	0,1	10,0	30,0	35,0	35,0	35,0
SST ( $\text{mg L}^{-1}$ )	21,67	866,0	1.100,0	925,0	925,0	1.050,0	1.000,0
SSF ( $\text{mg L}^{-1}$ )	13,33	566,0	666,0	575,0	275,0	450,0	200,0
SSV ( $\text{mg L}^{-1}$ )	8,34	300,0	434,0	350,0	650,0	600,0	800,0
TOG ( $\text{mg L}^{-1}$ )	57,00	180,0	340,0	380,0	364,0	384,0	1.248,0
Cond. ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	2,92	4.145,0	3.001,0	3.132,0	3.194,0	3.572,0	4.791,0
pH	5,38	2,46	2,49	2,38	2,43	2,39	2,35
Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	25,09	20,10	20,17	20,05	20,23	20,19	20,27
Cor aparente (uC)	20.865,0	20.030,0	20.861,0	14.357,0	11.631,7	6.251,7	5.692,0
Turbidez (UNT)	1.101,0	1.437,3	1.378,6	1.014,2	1.132,4	300,6	538,3
DQO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	1.042,19	577,53	504,76	445,43	263,15	238,24	348,37
Absorvância $\lambda$ - 254 nm (uA)	$\geq 1,00$						
Absorvância $\lambda$ - 350 nm (uA)	$\geq 1,00$						

Nota: (Ssed.) sólidos sedimentáveis; (SST) sólidos suspensos totais; (SSF) sólidos suspensos fixos; (SSV) sólidos suspensos voláteis; (TOG) teor de óleos e graxas; (cond.) condutividade; (temp.) temperatura.

De acordo com os resultados apresentados no Quadro 5, percebe-se um aumento da concentração de Sólidos Sedimentáveis a partir da submissão do efluente bruto à RF, sendo que a partir de 4 h de tratamento a concentração de sólidos permaneceu constante em  $35,0 \text{ mg L}^{-1}$ . O mesmo aconteceu com as concentrações de sólidos suspensos totais, sedimentáveis e voláteis, cujos valores observados após as reações são muito superiores aos

do efluente bruto. Isto ocorreu possivelmente devido ao efeito de coagulação associado ao reagente ferro conforme reportado por Perdigón-Melón et al. (2010).

A coagulação pode ter contribuído também para o elevado teor de óleos de graxas observado, especialmente após 24 h de reação ( $1.240,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). E, o alto teor de  $\text{Fe}^{2+}$  aplicado à reação também é considerado responsável pelo aumento da condutividade observada em todos os ensaios realizados. Nota-se que houve uma redução na temperatura do efluente, porém a mesma estava associada às baixas temperaturas verificadas no período em que foram realizados os experimentos (junho de 2018), não tendo relação com a RF em si.

Apesar de o pH ter sido ajustado para 3 antes do início da reação, foi observada uma tendência à acidificação em todos os ensaios. Conforme Nidheesh et al. (2013), a adição do catalisador  $\text{Fe}^{2+}$  ao efluente, associado ao avanço da RF, leva a formação de ácidos resultantes da oxidação da matéria orgânica, provocando uma queda no pH da mistura reacional.

Quanto as absorvâncias ( $\lambda - 254 \text{ nm}$  e  $\lambda - 350 \text{ nm}$ ) não foram observadas porcentagens de redução significativas para nenhum dos tempos de reação analisados, como demonstrado no Quadro 5, indicando que não houve degradação dos compostos orgânicos em solução, e que o processo Fenton sozinho não foi suficiente para remover a concentração destes compostos presentes no efluente.

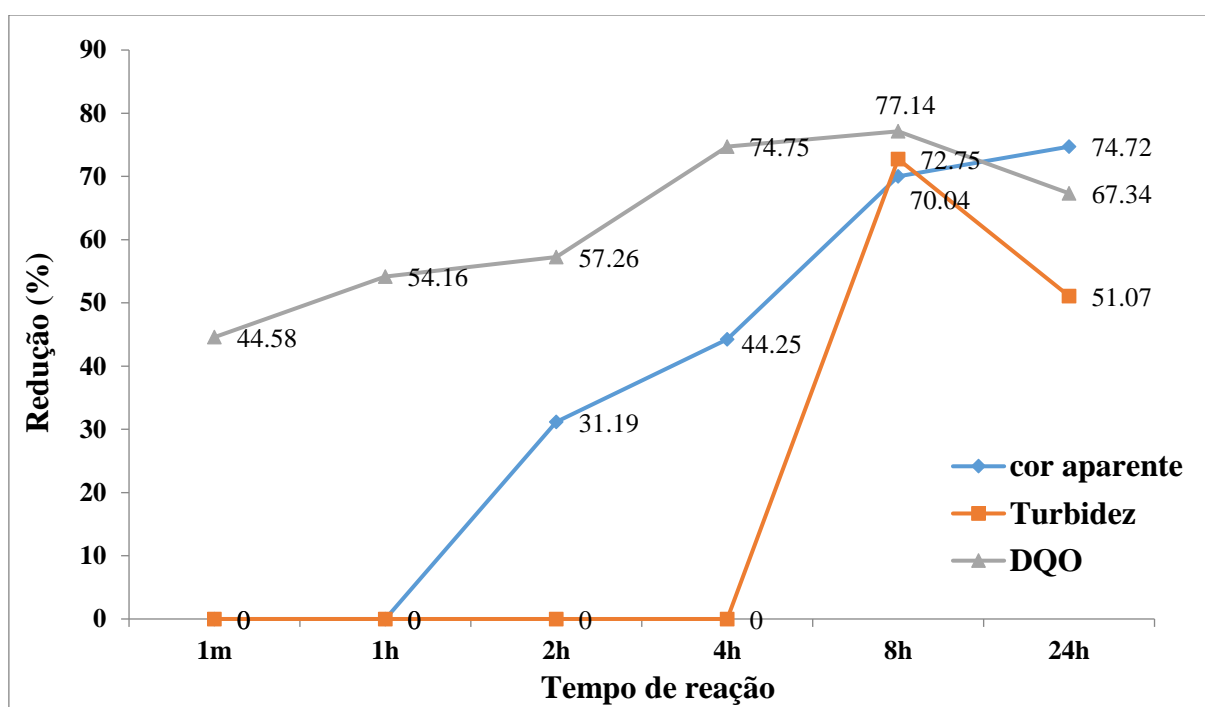


Figura 4 – Redução da cor aparente, turbidez e DQO em função do tempo de tratamento do efluente pela reação Fenton, com a inserção de  $115,0 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$  e  $2.045,0 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

Observa-se na Figura 4 que para os parâmetros turbidez e DQO máxima eficiência foi obtida após 8 h de reação, alcançando 72,75 % e 77,14 % de remoção, respectivamente. Em 24 h de reação a eficiência de remoção para estes parâmetros diminuiu, tal resultado pode estar associado ao aumento da concentração de óleos e graxas verificada para este período, pois de acordo com Wang X. et al. (2008), a decomposição de óleos e graxas em grande concentração em um efluente, consome uma elevada quantidade de OD, e aumentando a DQO do meio.

Quanto à cor aparente, apesar de a máxima redução ser observado após 24 h de tratamento, a diferença entre a reação de 24 h e 8 h foi inferior a 5 %, desse modo, em função dos custos associados à energia requerida, esta pequena variação não justifica a necessidade de 24 h de reação.

#### 4.2.4 Validação do modelo proposto

Com base nos resultados observados no tópico anterior, conclui-se que 8 h foi o tempo de reação ideal para remoção dos parâmetros considerados neste estudo, a saber, porcentagem de remoção da cor aparente, turbidez, DQO e absorvância ( $\lambda$  - 350 nm). Na Tabela 11 encontram-se os resultados obtidos na validação do modelo proposto, permitindo analisar a tendência de remoção prevista pelo modelo em relação à remoção real observada na realização prática dos experimentos.

Tabela 11- Resultados obtidos na validação do modelo proposto.

<b>Parâmetros</b>	<b>% Remoção prevista (2 h)</b>	<b>% Remoção Real (2 h)</b>	<b>% Remoção Real (8 h)</b>
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	53,40	57,26	77,14
Cor aparente (uC)	29,88	31,19	70,04
Turbidez (UNT)	4,95	0,00	72,75
Abs. $\lambda$ - 350 nm (uA)	9,43	0,00	0,00

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11 percebe-se que o modelo é válido para a remoção dos parâmetros em estudo, pois os valores reais de remoção mostraram-se de acordo com os resultados previstos pelo modelo, sendo que para as variáveis cor aparente e DQO, a remoção real (RR) é superior à remoção prevista (RP). Além disso, constata-se que o aumento do tempo de reação de 2 h para 8 h aumenta consideravelmente a eficiência do processo em questão.

No entanto, o modelo prevê uma remoção de 9,43 % da absorvância ( $\lambda$  - 350 nm), o que não ocorreu na aplicação prática da RF. Contudo, isto não influencia negativamente a validação do modelo, pois mesmo que a % RP tivesse sido alcançada, ainda não teria sido suficiente para que o efluente apresentasse um valor  $\leq 1,00$  uA, para que isto acontecesse, seria necessário uma remoção de no mínimo 73 %.

Os resultados referentes à caracterização final após a submissão do efluente cosmético à RF pelo período de 8 h são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Caracterização do efluente cosmético após o tratamento por RF.

Parâmetro	Valor obtido para o efluente		Valor máximo permitido (VMP)		
	Bruto	Tratado	Resolução		
			CONAMA N° 357/2005 (I)	CONAMA N° 430/2011	CONSEMA N° 128/2006
Cor aparente (uC)	20.865,0	6.251,67	-	-	-
Turbidez (UNT)	1.101,0	300,0	$\leq 100,0$	$\leq 100,0$	-
Temperatura (°C)	25,90	20,19	-	$< 40,0$	$< 40,0$
pH	5,38	2,39	6,0 a 9,0	5,0 a 9,0	6,0 a 9,0
Cond. ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	2.917,67	3.572,0	-	-	-
Ssed. ( $\text{mL L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )	0,09	35,00	-	$\leq 1,0$	$\leq 1,0$
TOG ( $\text{mg L}^{-1}$ )	57,0	384,0	VA	$\leq 20,0$ e $\leq 50,0$ (II)	$\leq 10,0$ e $\leq 30,0$ (II)
DQO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	1.042,19	251,63	-	-	400,0 (III)
SST ( $\text{mg L}^{-1}$ )	21,67	1.050,0	-	-	180,0 (III)
SSF ( $\text{mg L}^{-1}$ )	13,33	450,0	-	-	-
SSV ( $\text{mg L}^{-1}$ )	8,34	600,0	-	-	-
Abs. $\lambda$ - 254 nm (uA)	$\geq 1,00$	$\geq 1,00$	NE	NE	NE
Abs. $\lambda$ - 350 nm (uA)	$\geq 1,00$	$\geq 1,00$	NE	NE	NE

Nota: (Cond.) condutividade; (TOG) teor de óleos e graxas; (Ssed.) sólidos sedimentáveis; (SST) sólidos suspensos totais; (SSF) sólidos suspensos fixos; (SSV) sólidos suspensos voláteis (Abs.  $\lambda$ ) absorvância no comprimento de onda; (I) VMP para o lançamento de efluentes em Corpo Hídrico Classe II; (II) VMP para teor de óleos minerais e óleos vegetais e animais, respectivamente; (III) VMP para lançamento de efluentes líquidos industriais em águas superficiais para a faixa de vazão  $Q < 20 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ ; (VA) virtualmente ausente; (NE) não estabelecido.

Para a análise de turbidez, o efluente tratado apresentou remoção de 72,75 %, alcançando o valor de 300,0 UNT após 8 h de tratamento. Contudo, a Resolução CONAMA N° 357/2005 estabelece o limite de 100 UNT para lançamento de efluentes em corpos hídricos de Classe II, de modo de o valor atingido, permanece acima do recomendado. O mesmo acontece para o parâmetro cor aparente, onde apesar da elevada eficiência observada (70,03 %), o valor para o efluente tratado (6.251,67 uC) ainda é alto, indicando a presença de sólidos em suspensão no efluente.



Quanto à temperatura, o efluente tratado manteve-se dentro do limite máximo permitido de 40 °C para lançamento de efluentes no meio ambiente, entretanto a temperatura do corpo hídrico que irá receber o efluente tratado deve ser verificada antes do descarte, e a variação entre os dois não deve exceder a 3 °C na zona de mistura, segundo as Resoluções CONAMA N° 430/2011 e CONSEMA N° 128/2006, caso isso aconteça a temperatura do efluente deverá ser ajustada a fim de se adequar a temperatura do corpo receptor.

O valor de pH para o efluente tratado foi de 2,39 devido ao processo de acidificação necessário para que a eficiência da RF fosse assegurada, não atendendo ao estipulado pelas normativas estadual (6,0 a 9,0) e nacional (5,0 a 9,0), de modo que no final do tratamento é necessário que a mistura reacional seja neutralizada. A condutividade do efluente aumentou de 2.917,67  $\mu\text{S cm}^{-1}$  para 3.572,0  $\mu\text{S cm}^{-1}$  no efluente tratado, o que está relacionado à adição do reagente  $\text{Fe}^{2+}$  à reação.

A Resolução CONSEMA N° 128/2006 fixa os padrões de emissão para a DQO conforme a faixa de vazão de lançamento do efluente no meio ambiente. Considerando que o volume de efluente gerado por dia na indústria cosmética doadora do o efluente é inferior a 20.000 litros, e que o efluente tratado apresentou valor de DQO igual a 251,63  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ , o mesmo enquadrou-se na faixa de vazão  $Q < 20 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ , para a qual o limite de descarte do efluente é de no máximo 400  $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ .

As Resoluções CONAMA N° 430/2011 e CONSEMA N° 128/2006 limitam o teor de sólidos sedimentáveis em efluentes em 1,00  $\text{mL L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . O efluente tratado continha 35,0  $\text{mL L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , estando em desconformidade com a legislação, porém a elevada quantidade destes sólidos em comparação com o efluente bruto (0,09  $\text{mL L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) confirma o efeito de coagulação associado ao reagente  $\text{Fe}^{2+}$ , corroborando com o observado por Bogacki et al. (2015), que concluiu em sua pesquisa que as águas residuárias cosméticas são suscetíveis à tratamento pela RF associada a coagulação, de modo que a contribuição da coagulação na RF representou 71,3 % do efeito total do tratamento.

Quanto a série de sólidos suspensos (totais, sedimentáveis e voláteis), apenas a Resolução CONSEMA N° 128/2006 estabelece para lançamento de efluentes líquidos industriais em águas superficiais para a faixa de vazão  $Q < 20 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  o limite de 180  $\text{mg L}^{-1}$  de SST, para os demais não são estabelecidos limites pelas normativas consideradas, apesar de que concentrações elevadas destes sólidos podem acarretar em mudança na qualidade dos corpos hídricos. Assim, notou-se também um aumento de sólidos suspensos no efluente tratado em relação ao bruto, sendo que o valor de SST (1.050,0  $\text{mg L}^{-1}$ ) encontrava-se acima do permitido pela Resolução supracitada. Este aumento observado para os SST, pode estar

relacionado com a adição da solução de sulfato ferroso hepta-hidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) responsável por fornecer os íons catalíticos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para a RF.

Além disso, uma elevada quantidade de SST no efluente tratado é um indicativo da presença de matéria orgânica não degradada pela oxidação química (MORAVIA et al., 2011), o que é confirmado pela análise das absorvâncias ( $\lambda - 254 \text{ nm}$  e  $\lambda - 350 \text{ nm}$ ), que não apresentaram redução, indicando que a RF não atuou de maneira satisfatória na remoção dos poluentes contidos no efluente, em especial os compostos aromáticos detectados no comprimento de onda de máxima absorção do efluente ( $\lambda - 350 \text{ nm}$ ).

E por fim, a concentração de óleos e graxas no efluente tratado ( $384,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) também mostrou-se superior ao efluente bruto ( $57,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), este aumento considerável pode estar relacionado ao fato de que os efluentes cosméticos são caracterizados pela elevada quantidade de matéria orgânica e inorgânica contida, incluindo as essências, óleos vegetais e gorduras, utilizados na fabricação dos produtos (GTA, 2012). E também que estes óleos se apresentavam de forma emulsionada no efluente bruto, assim após o tratamento por meio das RF os óleos e graxas passaram para a forma livre, isto significa que deixaram de ser solúveis em água, e passaram a flutuar na superfície do efluente como gotículas em suspensão (MOTTA et al., 2013).

## 5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados observados na aplicação da reação Fenton no tratamento do efluente cosmético, chegou-se as seguintes conclusões:

A caracterização dos parâmetros físico-químicos do efluente bruto indicou que o mesmo apresentou valores em desconformidade com os padrões de emissão para lançamento de efluentes no meio ambiente, estabelecido pelas Resoluções CONAMA N° 357/2005 e CONAMA N° 430/2011 e pela Resolução CONSEMA N° 128/2006, indicando a necessidade de tratamento do efluente bruto antes do descarte.

Após a realização dos testes preliminares, DCCR e análise estatística obteve-se as condições ideais de tratamento ( $\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$  e  $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) do efluente de indústria cosmética por meio das RF, e constatou-se que não houve aumento significativo em relação aos valores de remoção dos parâmetros analisados, entre o valor otimizado indicado pelo software Statística® e o melhor resultado obtido no DCCR, não justificando o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ . Com base nisso, considerou-se o melhor resultado obtido no DCCR, a saber,  $115,0 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$  e  $2.045,0 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ , pH 3 e temperatura ambiente, como sendo as condições otimizadas da RF.

No teste de validação do modelo estatístico previsto para as RF, considerando o tempo de tratamento de 2 h, obteve-se a remoção de 57,26 % para DQO, 31,19 % para cor aparente, 0 % para turbidez e 0 % para absorvância ( $\lambda - 350 \text{ nm}$ ), os quais seguiram a tendência prevista pelo modelo para DQO (53,40 %), cor aparente (29,88 %), turbidez (UNT), e absorvância ( $\lambda - 350 \text{ nm}$ ) (9,43 %), indicando que o modelo é de válido para remoção dos parâmetros em estudo.

O monitoramento da degradação do efluente por RF em função do tempo determinou o ideal de 8 h de tratamento, no qual foi obtida uma remoção de 77,14 % para DQO, 70,04 % para cor aparente, 72,75 % para turbidez e 0 % para absorvância ( $\lambda - 350 \text{ nm}$  e  $\lambda - 254 \text{ nm}$ ).

Por fim, os valores dos parâmetros pós-tratamento que atenderam as Resoluções CONAMA N° 375/2005, CONAMA N°430/2011 e CONSEMA N° 128/2006, considerando a faixa de vazão para descarte do efluente  $Q < 20 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ , e que a variação de temperatura entre o efluente e o corpo hídrico não deve exceder a  $3 \text{ }^\circ\text{C}$  na zona de mistura, foram: Temperatura ( $20,19 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e DQO ( $251,63 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ). Os demais parâmetros: cor aparente ( $6.251,67 \text{ uC}$ ), turbidez ( $300,0 \text{ UNT}$ ), pH (2,39), sólidos sedimentáveis ( $35,0 \text{ mL L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ), SST ( $1.050,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), SSF( $450,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), SSV( $600,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e teor de óleos e graxas ( $384,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), não foram atendidos após o tratamento por meio das RF.

## 5.1 SUGESTÕES

Considerando que os resultados do efluente tratado não possibilitaram o seu descarte em corpo hídrico, sugere-se:

- O estudo do processo combinado: tratamento primário (coagulação/floculação) + reação Fenton, para remoção de matéria orgânica e inorgânica, sólidos sedimentáveis, suspensos totais, fixos, voláteis, e óleos e graxas.

- Que a capacidade de coagulação do catalizador  $\text{Fe}^{2+}$  adicionado à reação Fenton seja estudada e otimizada, a fim de verificar a possibilidade de obtenção de melhores resultados para a RF no tratamento de efluente cosmético.

- Que as concentrações residuais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  sejam avaliadas posteriormente ao tratamento por meio das RF.

## REFERÊNCIAS

- ABIHPEC. Associação Brasileira da indústria de Higiene Pessoal Perfumaria e Cosméticos. **Panorama do setor de HPPC-2017**. São Paulo, 2018.
- APHA. American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21<sup>a</sup> Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- ARAÚJO, K. S. D.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387 - 401, 2016.
- ARIMI, M. M. Integration of Fenton with biological and physical–chemical methods in the treatment of complex effluents: a review. **Environmental Technology Reviews**, v. 6, p. 156 - 173, 2017.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário**. NBR N° 9.800 de 30 de abril de 1987.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557 - 572, 2014.
- BADAWY, M. I.; GHALY, M. Y.; GAD-ALLAH, T. A. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. **Desalination**, v. 194, p. 166 - 175, 2006.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; GILARRANZ, M. A.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J.J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 128 - 134, 2007.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; MENÉNDEZ, N.; CASAS J. A.; RODRIGUEZ, J.J. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. **Catalysis Today**, v. 151, p. 148 - 152, 2010.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.. **Como Fazer Experimentos:- Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Editora Bookman / SP, 2010.
- BIANCO, B.; DE MICHELIS, I.; VEGLIÒ, F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: optimization of process conditions by surface response method. **Journal of hazardous materials**, v. 186, p. 1733-1738, 2011.
- BLANCO, J. G.; MALATO, S. R. Solar Detoxification. Plataforma Solar de Almeria, Spain. **United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization**, 246 p. 2003.
- BNDES. Banco Nacional de Desenvolvimento Sustentável. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira- Relatório 4 – Cosméticos e higiene pessoal**. Rio de Janeiro, 2014.
- BOGACKI, J.; MARCINOWSKI, P.; NAUMCZYK, J. Cosmetic wastewater treatment using coagulation and Fenton processes. **Challenges of Modern Technology**, v. 6, 2015.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating  $H_2O_2$  in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p.608–633, 2017.

BOROSKI, M., RODRIGUES, A. C., GARCIA, J. C., GEROLA, A. P., NOZAKI, J., HIOKA, N. (The effect of operational parameters on electrocoagulation–flotation process followed by photocatalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper factories. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 135 - 141, 2008.

BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; SAMPAIO, L. C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and  $TiO_2$  photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 448 - 454, 2009.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. Multifactor experimental designs for exploring response surfaces. **Annals of Mathematical Statistics**, v.28, p. 195 - 241, 1957

BRASIL. **Define o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária, cria a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, e dá outras providências.** Lei federal N° 9.782, de 26 de janeiro de 1999.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC N° 79**, de 28 de agosto de 2010. ANVISA, 2010.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC N° 211**, de 14 de julho de 2005. ANVISA, 2005.

BUCK, R.P.; RONDININI, S.; COVINGTON, A.K.; BAUCKE, F.G.K.; BRETT, C. M.; CAMÕES, M.F.; SPITZER, P. Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002). **Pure and applied chemistry**, v. 74, p. 2169 - 2200, 2002.

CAMOES, M. F. A Century of pH Measurements. **Chemistry international**, v. 32, p. 3 - 7, 2010.

CAPAZ, Rafael; NOGUEIRA, Luiz. **Ciências Ambientais para Engenharia**. Elsevier Brasil, 2016.

CAVALCANTI, José. E. W. A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 3. ed., ampliada. São Paulo: Engenho, 2016.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. São Paulo, 2016.

CETINKAYA, S. G. MORCALI, M. H; AKARSU, S.H; ZIBA, C. A.; DOLAZ, M. Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater. **Sustainable Environment Research**, 2018.

CHANG, C. Y.; HSIEH, Y. H.; CHENG, K. Y.; HSIEH, L. L.; CHENG, T. C.; YAO, K. S. Effect of pH on Fenton process using estimation of hydroxyl radical with salicylic acid as trapping reagent. **Water Science and Technology**, v. 58, p. 873 - 879, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.** Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - CONSEMA. **Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.** Resolução nº 128 de novembro de 2006.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE - CONSEMA. **Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul.** Resolução nº 129 de novembro de 2006.

DA SILVA DUARTE, J. L.; SOLANO, A. M. S.; ARGUELHO, M. L.; TONHOLO, J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; E SILVA, C. L. D. P. Evaluation of treatment of effluents contaminated with rifampicin by Fenton, electrochemical and associated processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 250 - 257, 2018.

DE MELO, E. D.; MOUNTEER, A. H.; DE SOUZA LEÃO, L. H. BAHIA, R.C. B; CAMPOS, I. M.F. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 244, p. 329 - 334, 2013.

DE BRITO, N. N.; MORAIS, W. O. tratamento de efluente de indústria cosmética via reagente de fenton. **Revista de Química Industrial**. Nº 753, p. 52 – 68, 2016.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for advanced oxidation processes. **Journal of environmental management**, v. 195, p. 93 - 99, 2017.

DIETRICH, A. M. EPA Secondary Maximum Contaminant Levels: A Strategy for Drinking Water Quality and Consumer Acceptability. **Philadelphia: Philadelphia Water Departement**, 2015.

DOMÍNGUEZ, J. R.; MUNOZ, M. J.; PALO, P.; GONZÁLEZ, T.; PERES, J. A.; CUERDA-CORREA, E. M. Fenton advanced oxidation of emerging pollutants: parabens. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, v. 5, p. 89, 2014.

DOUMIC, L. I.; HAURE, P. M.; CASSANELLO, M. C.; AYUDE, M. A. . Mineralization and efficiency in the homogeneous Fenton Orange G oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142, p. 214 - 221, 2013.

EBRAHIEM, E. E.; AL-MAGHRABI, M. N.; MOBARKI, A. R. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1674 - S1679, 2017.

FERREIRA, S.L.C.; SANTOS, W.N.L.; QUINTELLA, B.B.; NETO, B.B.; BOSQUESENDRA, J.M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review. **Talanta**, v. 63, p. 1061-1067, 2004.

GHANBARI, F.; MORADI, M. A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: electrical energy consumption and biodegradability improvement. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 499-506, 2015.

GTA - **Guia Técnico Ambiental**; CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; ABIHPEC, Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, 2012.

HE, R.; TIAN, B. H.; ZHANG, Q. Q.; ZHANG, H. T. Effect of Fenton oxidation on biodegradability, biotoxicity and dissolved organic matter distribution of concentrated landfill leachate derived from a membrane process. **Waste management**, v. 38, p. 232-239, 2015.

JAIN, B.; SINGH, A. K.; KIM, H.; LICHTFOUSE, E.; SHARMA, V. K. Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. **Environmental Chemistry Letters**, p. 1 - 21, 2018.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. Caderno Temático. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**, IQ/Unicamp, Campinas, 2004.

KARTHIKEYAN, S.; TITUS, A.; GNANAMANI, A.; MANDAL, A. B.; SEKARAN, G. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. **Desalination**, v. 281, p. 438 - 445, 2011.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, v. 55, p. 1235 - 1243, 2004.

KHURI, A.I., MUKHOPADHYAY, S. Response surface methodology. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, 2010.

KRÜGER, R. L.; DALLAGO, R. M.; DI LUCCIO, M. Degradation of dimethyl disulfide using homogeneous Fenton's reaction. **Journal of hazardous materials**, v. 169, p. 443-447, 2009.

LI, J.; WANG, C.; WANG, D.; ZHOU, Z.; SUN, H.; ZHAI, S. A novel technology for remediation of PBDEs contaminated soils using tourmaline-catalyzed Fenton-like oxidation combined with *P. chrysosporium*. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 319 - 328, 2016.

LIMA, M. J.; SILVA, C. G.; SILVA, A. M.; LOPES, J. C.; DIAS, M. M.; FARIA, J. L. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 342 - 351, 2017.

LINDSEY, M. E.; XU, G.; LU, J.; TARR, M. A. Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins. **Science of the Total Environment**, v. 307, p. 215 - 229, 2003.

MARCINOWSKI, P. P.; BOGACKI, J. P.; NAUMCZYK, J. H. Cosmetic wastewater treatment using the Fenton, Photo-Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV processes. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 49, p. 1531 - 1541, 2014.

MATTOS, I. L. D.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Hydrogen peroxide: importance and determination. **Química Nova**, v. 26, p. 373 - 380, 2003.



- MENEZES, Maria Amélia Souza. **Ferro-bactérias em água subterrânea: estudo de casos no Ceará**. 1992. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992
- MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. **Water research**, 2018.
- MIRZAEI, A.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F.; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo / heterogenic processes of the Fenton-A type review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665-688, 2017.
- MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C.M. Response Surface Methodology. **Wiley series in probability and statistics**, 3 ed. John Wiley & Sons, New York .2009.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 6 ed. New York: John Wiley, 2009. 643 p.
- MORAIS, Weberson de Oliveira. **Tratamento via reação de fenton de efluente cosmético da linha de produção de filtro solar**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.
- MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Evaluate of advanced oxidative process by Fenton reagent under optimized conditions for landfill leachate treatment of with emphasis on collective parameters and characterization of sludge generated. **Química Nova**, v. 34, p. 1370-1377, 2011.
- MOTTA, A. R. P. D.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. D. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, p. 15-26, 2013.
- MUNOZ, M.; PLIEGO, G.; DE PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater. **Chemosphere**, v. 109, p. 34-41, 2014.
- NAUMCZYK, J.; MARCINOWSKI, P.; BOGACKI, J. Treatment of highly polluted cosmetic wastewater. **Environment Protection Engineering**, v. 43, 2017.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous materials**, v. 98, p. 33-50, 2003.
- NIDHEESH, P.V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 2099-2132, 2013.
- NIETO, L. M.; HODAIFA, G.; RODRÍGUEZ, S., GIMÉNEZ, J. A., OCHANDO, J. Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 503 - 510, 2011.
- NISTICÒ, R. Magnetic materials and water treatments for a sustainable future. **Research on Chemical Intermediates**, v. 43, p. 6911-6949, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. D.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400, 2007.

NUNES, G. Tratamento terciário de efluentes, 2017.

OCAMPO-GASPAR, M.; CANO-GUZMÁN, C. F.; PAYAN-MARTÍNEZ, L. F.; GONZÁLEZ-REYES, L.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, I.; GARIBAY-FEBLES, V.; SUÁREZ-PARRA, R. Sizing the Fenton's catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 527 - 535, 2018.

OLIVEIRA, L. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. **Química Nova**, v. 36, p. 123 - 130, 2013.

OTURAN, M. A.; AARON, J-J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, p. 2577 - 2641, 2014.

PAPIĆ, S.; VUJEVIĆ, D.; KOPRIVANAC, N.; & ŠINKO, D. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1137-1145, 2009.

PARANÁ. Conselho Regional de Farmácia. Gerenciamento de Resíduos e Efluentes na Indústria de Cosméticos, 2005.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. S.; SALGADO, B. C. B. Study of advanced oxidation of basic dyes by Fenton reaction ( $\text{Fe}^{2+}$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, p. 347 - 352, 2015.

PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CARBAJO, J. B.; PETRE, A. L.; ROSAL, R.; GARCÍA-CALVO, E. Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 181, p. 127 - 132, 2010.

PEREIRA, J. A. R. **Geração de resíduos industriais e controle ambiental**. Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará, 2002.

PLIEGO, G.; ZAZO, J. A.; GARCIA-MUÑOZ, P.; MUNOZ, M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Trends in the intensification of the Fenton process for wastewater treatment: an overview. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 2611 - 2692, 2015.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53 - 69, 2015.

PROUSEK, J.; PALACKOVÁ, E.; PRIESLOVÁ, S.; MARKOVÁ, L.; ALEVOVÁ, A. Fenton-and Fenton-Like AOPs for Wastewater Treatment: From Laboratory-To-Plant-Scale-Application. **Separation Science and Technology**, v. 42, p. 1505 - 1520, 2007.

RODRÍGUEZ, R.; ESPADA, J. J.; PARIENTE, M. I.; MELERO, J. A.; MARTÍNEZ, F.; MOLINA, R. Comparative life cycle assessment (LCA) study of heterogeneous and homogenous Fenton processes for the treatment of pharmaceutical wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 21 - 29, 2016.

ROSAS, J. M.; VICENTE, F.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Soil remediation using soil washing followed by Fenton oxidation. *Chemical engineering journal*, v. 220, p. 125 - 132, 2013.

SALARI, M.; RAKHSHANDEHROO, G.R.; Degradation of ciprofloxacin antibiotic by Homogeneous Fenton oxidation: Hybrid AHP-PROMETHEE method, optimization, biodegradability improvement and identification of oxidized by-products. **Chemosphere**, 2018.

SECKLER, Sidney. **Tratamento de Água: Concepção, Projeto e Operação de Estações de Tratamento—Um Guia Prático para Alunos e Profissionais**. Elsevier Brasil, 2017.

SILVA, B. R. **Monitoramento de parâmetros físico-químicos do efluente de uma indústria de cosméticos e propostas de tratamento**, 2016.

SINGH, S. K.; TANG, W. Z.; TACHIEV, G. Fenton treatment of landfill leachate under different COD loading factors. **Waste management**, v. 33, p. 2116 - 2122, 2013.

SPL Sørensen. **CR Trav. Laboratório Carlsberg 8**, 1909.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 39,, p. 3029 - 3081, 2004.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, p. 1211-1220, 2003.

VELÁSQUEZ, M.; SANTANDER, I. P.; CONTRERAS, D. R.; YÁÑEZ, J.; ZAROR, C.; SALAZAR, R. A.; MANSILLA, H. D. Oxidative degradation of sulfathiazole by Fenton and photo-Fenton reactions. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 49, p. 661 - 670, 2014.

VILARDI, G.; DI PALMA, L.; VERDONE, N. On the critical use of zero valent iron nanoparticles and Fenton processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 109-122, 2018.

VITA, N. A., BROHEM, C. A., CANAVEZ, A. D. P. M., OLIVEIRA, C. F. S., KRUGER, O. LORENCINI, M., CARVALHO, C. M. Parameters for assessing the aquatic environmental impact of cosmetic products. **Toxicology letters**, v. 287, p. 70 - 82, 2018.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Vol. 1, 3ª ed. Belo Horizonte, 2005.

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal of Hazardous Materials**, 2018.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 762-787, 2016.

WANG, X-J.; SONG, Y.; MAI, J-S. Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. **Journal of hazardous materials**, v. 160, p. 344 - 348, 2008.

XAVIER, S.; GANDHIMATHI, R.; NIDHEESH, P. V.; RAMESH, S. T. Comparison of homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the removal of reactive dye Magenta MB from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, p. 109-118, 2015.

ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C-P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 166 - 174, 2005.

ZHANG, M. F.; QIN, Y. H.; MA, J. Y.; YANG, L.; WU, Z. K.; WANG, T. L.; WANG, C. W. Depolymerization of microcrystalline cellulose by the combination of ultrasound and Fenton reagent. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 31, p. 404-408, 2016.